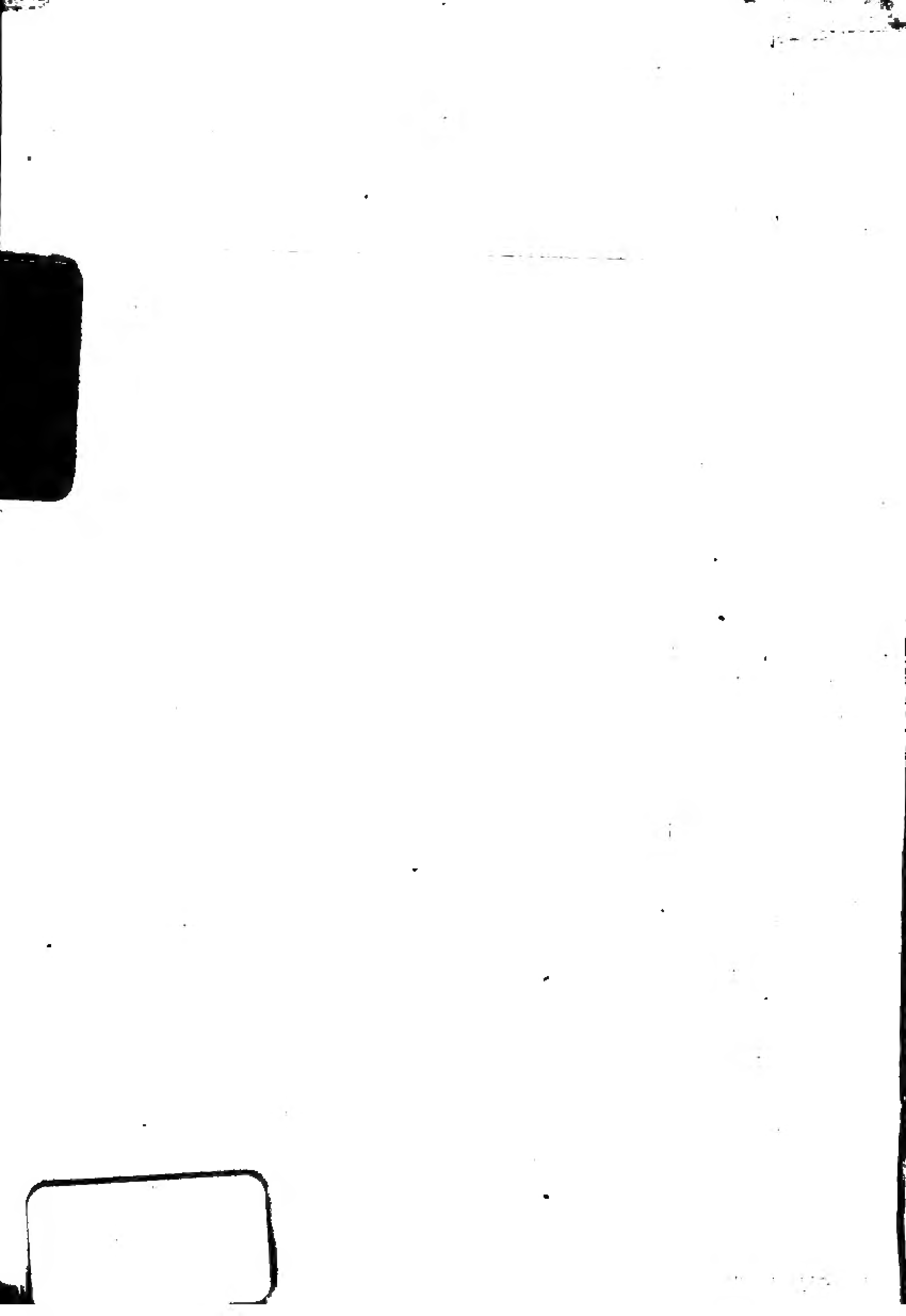
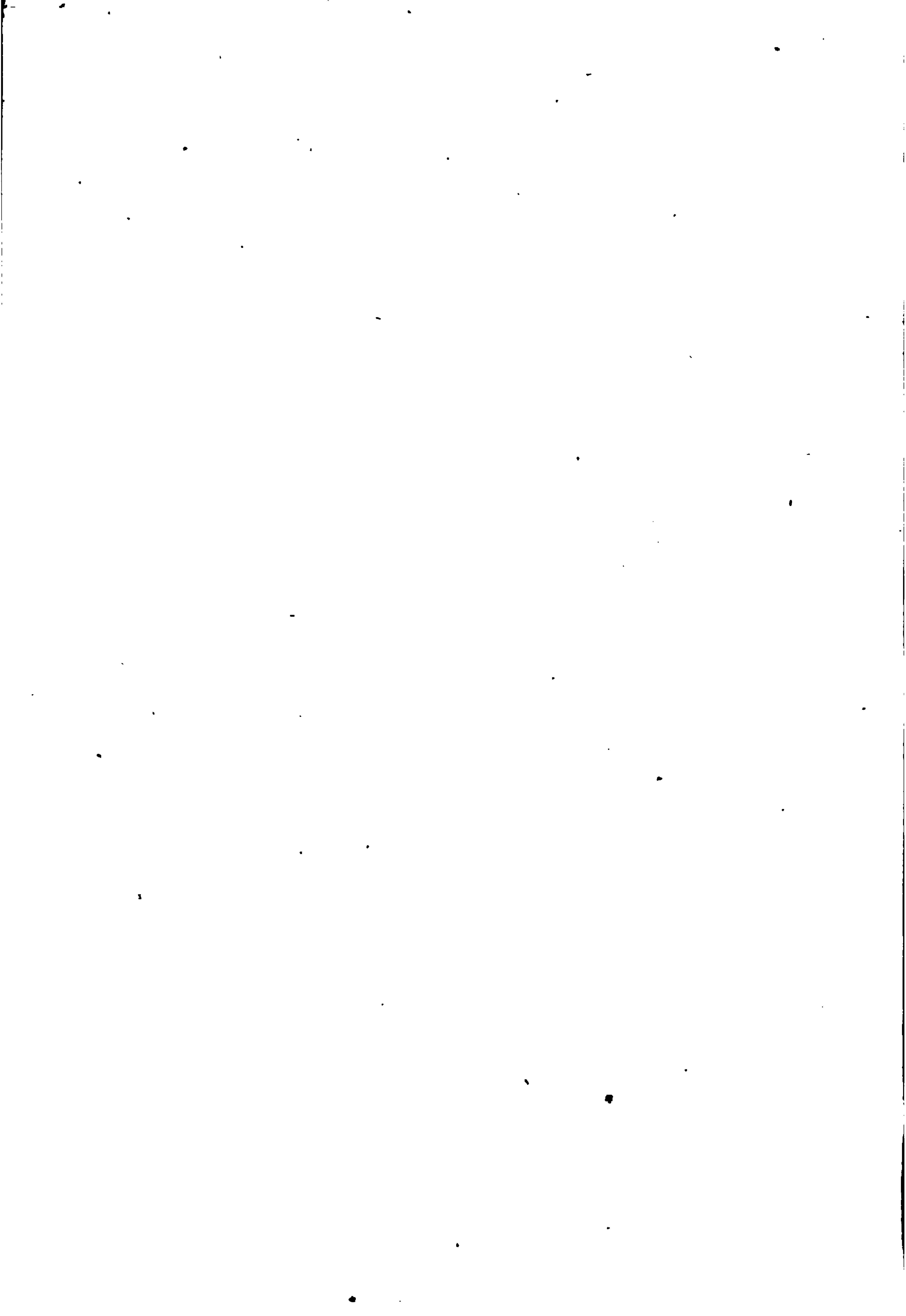










Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1857.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1858.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Von

Hermann Kopp und **Heinrich Will.**

Für 1857.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1858.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften hat Prof. Kopp, aufser der Zusammenstellung der Litteratur für das Ganze und der Redaction desselben, den Bericht bezüglich der allgemeinen und physikalischen Chemie, der unorganischen Chemie, des Allgemeinen über organische Chemie, dann die Theile über Alkohole und dahin Gehöriges, über Kohlenwasserstoffe, flüchtige Oele, Campher, Harze, über Farbstoffe, über Holzfaser, Stärkmehl, Gummi, Zuckerarten, über Pflanzenchemie und eigenthümliche Pflanzenstoffe, ferner den Bericht bezüglich der technischen Chemie, der Mineralogie und der chemischen Geologie bearbeitet; Prof. Will die Theile über Cyanverbindungen und daran sich Anschliefsendes, über organische Säuren und dahin Gehörendes, über organische Basen, über nähere Bestandtheile des Thierkörpers und Thierchemie, sowie den Bericht bezüglich der analytischen Chemie.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. ch. phys.	"	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault et Senarmont. — Paris.
Ann. min.	"	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	"	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Bley. — Hannover.
Arch. ph. nat.	"	Archives des sciences physiques et naturelles. — Genève.
Berl. Acad. Ber.	"	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	"	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Chem. Centr.	"	Chemisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Chem. Gaz.	"	Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.
Chem. Soc. Qu. J.	"	The Quarterly Journal of the Chemical Society of London. — London.
Cimento	"	Il nuovo Cimento, compilato da Matteucci e Piria. — Torino e Pisa.
Compt. rend.	"	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Cosmos	"	Cosmos, revue encyclopédique hebdomadaire, redigée par Moigno. — Paris.
Dingl. pol. J.	"	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Stuttgart.
Jahrb. Miner.	"	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeben von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Instit.	"	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd.	"	Journal de chimie médicale, dirigé par Chevallier. — Paris.
J. pharm.	"	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Soubeiran, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Barreswil, Buignet et Gobley. — Paris.
J. pr. Chem.	"	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Werther. — Leipzig.
N. Jahrb. Pharm.	"	Neues Jahrbuch für Pharmacie, redigirt von Walz u. Winckler. — Speyer.
N. Repert. Pharm.	"	Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von Buchner. — München.
Petersb. Acad. Bull.	"	Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.

Pharm. J. Trans. bedeutet :	Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London,
Phil. Mag. „	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Taylor, Kane, Francis and Tyndall. — London.
Phil. Trans. „	Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.
Pogg. Ann. „	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Poggendorff. — Leipzig.
Sill. Am. J. „	The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.
Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet :	Vierteljahresschr. für practische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.
Wien. Acad. Ber. bedeutet :	Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
Zeitschr. Pharm. „	Zeitschrift für Pharmacie, herausgegeben vom deutschen Pharmaceutenverein. — Leipzig.

In diesem Jahresbericht ist Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend angenommen, und folgende Zeichen und Gewichte liegen den Formeln zu Grund:

Aluminium	Al=13,7	Kobalt	Co=29,5	Selen	Se=40
Antimon	Sb=120,3	Kohlenstoff	C=6	Silber	Ag=108
Arsen	As=75	Kupfer	Cu=31,7	Silicium	Si=21 **)
Baryum	Ba=68,6	Lanthan	La=47	Stickstoff	N=14
Beryllium	Be=4,7 *)	Lithium	Li=6,95	Strontium	Sr=43,8
Blei	Pb=103,5	Magnesium	Mg=12	Tantal	Ta=68,8 ***)
Bor	B=10,9	Mangan	Mn=27,5	Tellur	Te=64
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=48	Terbium	Tb
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Thorium	Th=59,6 †)
Calcium	Ca=20	Nickel	Ni=29,6	Titan	Ti=25
Cerium	Ce=47	Niobium	Nb	Uran	U=60
Chlor	Cl=35,5	Norium	No	Vanadium	V=68,6
Chrom	Cr=26,7	Osmium	Os=99,6	Wasserstoff	H=1
Didym	D=48	Palladium	Pd=53,3	Wismuth	Bi=208
Eisen	Fe=28	Phosphor	P=31	Wolfram	W=92
Erbium	E	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Gold	Au=197	Rhodium	Rh=52,2	Zinn	Sn=59
Jod	J=127	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4 ††)
Iridium	Ir=99	Sauerstoff	O=8		
Kalium	K=39,2	Schwefel	S=16		

*) Wenn Beryllerde = BeO. — **) Wenn Kieselerde = SiO_2. — ***) Wenn Tantalsäure = TaO_2. — †) Wenn Thorerde = ThO. — ††) Wenn Zirkonerde = ZrO.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über die Molecularkräfte.

Von der Annahme ausgehend, dafs die Körper aus Atomen bestehen, welche durch Aetheratome getrennt sind, die um die Körperatome herum durch die Anziehung der letzteren mehr oder weniger concentrirt werden, hat F. Redtenbacher (1) gesucht, die statischen und dynamischen Zustände solcher aus zweierlei Atomen bestehender Systeme mathematisch zu entwickeln und namentlich für physikalische Erscheinungen Erklärungen abzuleiten. — Jolly hat, wie bis jetzt nur in kurzer Anzeige (2) bekannt geworden, die Molecularanziehungen in Salzlösungen untersucht, durch Bestimmung der spec. Gewichte successive verdünnter solcher Lösungen und Discussion der bei den Verdünnungen eintretenden Contractionen. Auf diese Untersuchungen, wie auch auf die von Nordenskiöld (3) bezüglich der anziehenden und abstofsenden Kräfte, welche in Körpern von verschiedenem Aggregatzustand und in chemisch-zusammengesetzten Körpern wirksam sind, entwickelten Ansichten können wir hier nur hinweisen.

---

(1) Das Dynamidensystem; Grundzüge einer mechanischen Physik. Mannheim 1857. — (2) Ueber die Physik der Molecularkräfte (in der k. bayr. Academie d. Wissensch. gehaltene Rede); München 1857. — (3) In der S. 12 angef. Abhandlung.

Krystallisation.

Becquerel d. ä., welcher schon früher (1) in mannichfach abgeänderter Weise die Hervorbringung von Krystallen schwerlöslicher oder unlöslicher Substanzen durch langsame chemische Einwirkungen versucht hatte, hat nun auch den Einfluſs erhöhter Temperatur und erhöhten Drucks in Untersuchung genommen. Das von ihm angewendete Verfahren und die erhaltenen Resultate sind bis jetzt nur auszugsweise bekannt geworden (2). Er brachte einen festen Körper und eine Flüssigkeit, die auf ersteren langsam einwirkt, in ein Glasrohr, goſs eine Schichte Aether oder Schwefelkohlenstoff hinzu, schmolz das Glasrohr zu und erhitzte während einiger Zeit auf 100 bis 150°; oder er brachte auch in das Glasrohr die nöthigen Vorrichtungen, electrochemische Wirkungen unter erhöhtem Druck und bei höherer Temperatur auszuüben. So habe er erhalten Arragonit in deutlichen meſsbaren Krystallen, Kupferoxydul in schönen Octaëdern, Schwefelkupfer in sechsseitigen Säulen, Schwefelblei und Schwefelsilber in metallisch-aussehenden Blättchen, grünes und blaues kohlens. Kupferoxyd in kleinen Warzen, unlösliche Jod-, Brom- und Cyanmetalle in Krystallen.

Krystallographie.

Einen Aufsatz von W. H. Miller über die Anwendung der elementaren Geometrie in der Krystallographie (3) können wir hier nur anführen; ebenso auf andere krystallographische Mittheilungen desselben Gelehrten (4), mathematisch-krystallographische Untersuchungen Q. Sella's (5), und Ditscheiner's (6) Abhandlung über die Relationen zwischen den Axen und den Kantenwinkeln einer monoklinometrischen Pyramide nur hinweisen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 6 ff.; f. 1853, 5. — (2) Compt. rend. XLIV, 938; Instit. 1857, 159; Arch. ph. nat. XXXV, 207; Chem. Centr. 1857, 586; Phil. Mag. [4] XIV, 76. — (3) Phil. Mag. [4] XIII, 345. — (4) Phil. Mag. [4] XIII, 96. — (5) Im Anhang zu seiner zweiten Abhandl. über die Krystallformen des Bors, Memorie della R. Accademia delle scienze di Torino [2] XVII. — (6) Pogg. Ann. C, 516.

Krystallographie.

Casamajor (1) beschrieb ein Verfahren, die Kantenwinkel glänzender Krystalle ohne Anwendung eines eigentlichen Reflexionsgoniometers mit einiger Genauigkeit zu messen (der Krystall soll mit der zu messenden Kante rechtwinkelig zu der Fläche eines Lineals mit Wachs an dieses befestigt werden, und das Lineal selbst an ein Blatt Papier angedrückt gedreht werden, bis die zwei Flächen das Bild eines Gegenstandes in derselben Richtung reflectiren; in beiden Stellungen des Lineals längs desselben gezogene Linien geben mittelst des Transporteurs oder trigonometrischer Messung das Supplement zu dem gesuchten Winkel). — Kobell (2) fand es bei Krystallen mit ebenen aber schlecht spiegelnden Flächen vortheilhaft, die Neigung ihrer Flächen unter Anwendung eines gewöhnlichen Reflexionsgoniometers in der Art zu bestimmen, dafs er den (mittelst einer von ihm angegebenen Vorrichtung mit der zu messenden Kante annähernd genau in die Verlängerung der Axe des Goniometers gebrachten) Krystall nach einander so gegen das Auge stellt, dafs erst die eine und dann die andere der zu messenden Kante anliegende Fläche dem Auge zur Linie verkürzt erscheint; und er wendet ein entsprechendes Verfahren an, die Neigung zweier Kanten oder einer Kante zu einer Ebene zu ermitteln. — F. Pfaff (3) beschrieb eine Vorrichtung zur Messung der ebenen Krystallwinkel, welche darauf beruht, dafs der ebene Krystallwinkel durch die veränderte Stellung einer Magnetnadel zu einem Boussolenkreis gemessen wird, indem der Krystall zugleich mit einer Boussole in horizontalem Sinne so gedreht wird, dafs zuerst die eine Kante, welche den zu messenden Winkel bildet, mit einem Faden in einer Loupe zusammenfällt, und dann die andere.

(1) Sill. Am. J. [2] XXIV, 251. — (2) Gelehrte Anzeigen d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. vom 27. März 1857 (Nr. 37); J. pr. Chem. LXXI, 144; Chem. Centr. 1857, 651. — (3) Pogg. Ann. CII, 457.

Beziehungen der Krystallform zu anderen Eigenschaften.

Von einer Abhandlung Delafosse's über die wahre Natur der Hemiëdrie und die Beziehungen derselben zu anderen Eigenschaften der Krystalle liegt nur ein Auszug (1) vor, welcher, wie die im letzten Berichte (2) erwähnte Mittheilung desselben Forschers, keine neuen Resultate ersehen läfst, sondern sich im Wesentlichen über das, was Delafosse schon früher bezüglich der Hemiëdrie erkannt und was neuere Untersuchungen bestätigt, verbreitet. Zu einem näheren Eingehen bietet der Auszug noch keine Veranlassung, und wir unterlassen auch, Einzelnes in Delafosse's Beziehungen auf die Lehren deutscher Krystallographen zu berichtigen. — Delafosse's Mittheilung bot Pasteur (3) Veranlassung, die Entdeckung, dafs es Tetartoedrien und Combinationen derselben geben kann, wo alle 4 Theilgestalten oder ihre entsprechenden Combinationen unter sich nicht congruent sind, nun für sich in Anspruch zu nehmen; früher (4) hatte er dieselbe als bereits von Anderen theoretisch vorausgesehen betrachtet.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Schon in früheren Berichten (5) wurde wiederholt der Publicationen Gaudin's über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform erwähnt. Gaudin hat jetzt (6) seine Ansichten über die Gruppirung der Atome in den Moleculen und über die geheimsten Ursachen der Krystallformen resumirt, von deren Naturgemäfsheit er sich mehr und mehr überzeugt habe. Der, auch von Anderen schon in Betracht gezogene Grundgedanke ist, auf Grund der gegebenen Formel einer Verbindung zu suchen, welche symmetrische Figur sich mit den darin enthaltenen Atomen der Elemente oder näheren Bestandtheile construiren lasse. Irgend sicherere

(1) Compt. rend. XLIV, 229; Instit. 1857, 41. — (2) Jahresber. f. 1856, 19. — (3) Ann. ch. phys. [3] L, 178. — (4) In der im Jahresber. f. 1854, 10 besprochenen Abhandl. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 29; f. 1851, 11; f. 1852, 13. — (6) Compt. rend. XLV, 920, 1087; Instit. 1857, 401, 424, 437; Chem. Centr. 1858, 11.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform

Resultate hat Gaudin nicht erlangt, so dafs auch jetzt zu einem ausführlicheren Eingehen auf seine Mittheilungen keine Veranlassung gegeben ist. Wenn Gaudin eine Bestätigung seiner Ansichten darin findet, dafs er aus der (unrichtig angenommenen) Formel der Stearinsäure die Form des Moleculs dieser Säure (deren Krystallform unbekannt ist) in unzweideutiger Weise ableiten könne, oder wenn er sich zu der Folgerung gezwungen sieht, reguläre (cubische) Krystalle entstehen nie aus regulären (cubischen) Moleculen, sondern aus solchen, deren Formen quadratische Pyramiden oder quadratische Prismen mit Pyramiden oder auch Pyramiden mit gleichseitig-dreieckiger Basis seien — so dienen diese Proben Anderen vielleicht nicht zum Beweis, dafs ihm die Lösung des Problems, aus der Formel einer Verbindung die Krystallform oder die möglichen Formen derselben *a priori* abzuleiten, gelungen sei.

Für die Erkenntnifs der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform die solideste Grundlage, genauere Bestimmung der Zusammensetzung und der Krystallform von chemischen Verbindung, zu erweitern, sind namentlich Rammelsberg und Marignac thätig gewesen; ersterer in seinem schon im vorhergehenden Jahresbericht, S. 19 erwähnten ersten Supplement zu seiner krystallographischen Chemie (1), letzterer in einer viele chemische und krystallographische Bestimmungen umfassenden Abhandlung (2). Die einzelnen Resultate finden sich in den folgenden Abschnitten dieses Berichtes bei den betreffenden Substanzen angegeben.

Marignac (3) hat, als allgemeineres Resultat chemisch-krystallographischer Bestimmungen, die Beziehungen her-

(1) Die neuesten Forschungen in der krystallographischen Chemie; Leipzig 1857. — (2) Ann. min. [5] XII, 1. — (3) Compt. rend. XLV, 650; Instit. 1857, 364; Arch. ph. nat. XXXVI, 207; Phil. Mag. [4] XV, 157.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

vorgehoben, welche zwischen gewissen Gruppen in verschiedenen Systemen krystallisirender Substanzen stattfinden. Es war schon früher wahrgenommen worden, dafs innerhalb jedes einzelnen Systems es namentlich gewisse Winkelwerthe sind, denen sich die an den Formen vieler verschiedener Substanzen vorkommenden Winkel nähern; so giebt es in dem rhombischen Systeme viele Substanzen mit dem stumpferen Prismawinkel = 117° ungefähr, so in dem hexagonalen viele Rhomboëder, die dem des Kalkspaths nahe kommen, und wiederum viele andere Substanzen, an welchen der Endkantenwinkel des Rhomboëders ungefähr 86° ist. Die letztere Gruppe und ihre Beziehungen zu regulär krystallisirenden Substanzen hebt Marignac speciell hervor; er erinnert, dafs in Rhomboëdern mit etwa diesem Endkantenwinkel oder in von solchen Rhomboëdern sich ableitenden Formen krystallisiren As, Te, Sb, Bi (viele andere Metalle krystallisiren regulär); Fe_2O_3, Cr_2O_3, Al_2O_3, Be_2O_3 (Marignac erinnert an Antimonoxyd und arsenige Säure, die auch in regulären Formen auftreten); KO, BrO_5 (KO, JO_5 krystallisirt regulär); ZnO (MgO und NiO krystallisiren regulär); CdS, NiS (ZnS krystallisirt regulär); AgJ (AgCl und AgBr krystallisiren regulär) u. a. Er theilt nicht die Ansicht, die in Rhomboëdern mit Kantenwinkeln von annähernd 90° krystallisirenden Substanzen seien mit analogen in Würfeln krystallisirenden geradezu als isomorph zu betrachten; gegen diese Anschauungsweise, Würfel und würfelähnliche Rhomboëder als isomorphe Formen zu betrachten und in diesem Isomorphismus die Ursache zu suchen, wefshalb an den oben genannten rhomboëdrisch krystallisirenden Substanzen die Winkel des Rhomboëders nicht weit von denen des Würfels entfernt sind, spricht nach Marignac namentlich der Umstand, dafs die Endkantenwinkel jener Rhomboëder keineswegs ein gleichmäfsiges Schwanken um 90° herum zeigen, sondern viel häufiger 83 bis 88° sind, als 88 bis 90°, und sehr selten gröfser als 90°. Ohne eine andere Erklärung

zu geben, hebt er nur die angegebenen Thatsachen hervor, und dafs es auch in dem quadratischen System viele Substanzen giebt, bei welchen die Winkel der quadratischen Pyramide denen eines Regulär-Octaëders sehr nahe kommen; und hier hält er es, wegen der nahen Uebereinstimmung der Winkel, für zulässig, Isomorphismus innerhalb verschiedener Systeme (des quadratisch krystallisirenden chlors. Natrons oder jods. Ammoniaks z. B. mit dem regulär krystallisirenden chlors. Natron oder jods. Kali) anzunehmen.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Die häufige Uebereinstimmung der Winkelwerthe an ganz verschieden zusammengesetzten Krystallen desselben Systems hat auch H. J. Brooke (1) besprochen; derselbe bezeichnet diese Uebereinstimmung als geometrischen Isomorphismus der Krystalle. Er erörtert in eingehender Weise an natürlich vorkommenden Verbindungen, wie häufig und wie ausgedehnt solche Uebereinstimmungen sich zeigen, und dafs die Zahl der bereits bekannten Beispiele, wo an solchen Krystallen krystallographisch gleich zu bezeichnende Flächen unter nahezu demselben Winkel zusammenstofsen, sich noch erheblich vergröfsert, wenn man in gewissen Fällen andere Grundformen, als die gewöhnlich gewählten, annimmt.

Endosmose.

Wir können hier die Untersuchungen über Endosmose und Diffusion der Flüssigkeiten nur kurz anführen. Ueber die Endosmose des Glaubersalzes hat W. Schmidt (2) Untersuchungen veröffentlicht; A. Fick (3) über Endosmose im Allgemeinen, namentlich die Unterscheidung einer

(1) Phil. Trans. f. 1857, Part I, 29. — (2) Pogg. Ann. CII, 122. — (3) Versuche über Endosmose (aus d. von Moleschott herausgegebenen Unters. zur Naturlehre d. Menschen u. s. w., III), Frankfurt a. M. 1857.

Porendiffusion von einer eigentlich endosmotischen Diffusion; Maggiorani (1) über das endosmotische Verhalten des Albumins, für welches er, Mialhe's (2) Behauptung entgegen, die Eihaut allerdings durchdringbar fand. — Th. Simmler und H. Wild (3) haben Mittheilungen gemacht über einige Methoden zur Bestimmung der bei der Diffusion einer Salzlösung in das reine Lösungsmittel auftretenden Constante.

Diffusion von Flüssigkeiten.

Diffusion der Gase.

Bunsen (4) hat eine Untersuchung über die Diffusion der Gase veröffentlicht. — Graham war durch seine Versuche über die Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände zu dem Resultate geführt worden, das Luftvolum, welches gegen ein unter constantem Druck durch eine poröse Scheidewand in die Atmosphäre diffundirtes Gasvolum ausgetauscht wird, stehe zu diesem letzteren in einem bestimmten Verhältnifs, welches sich dem umgekehrten Verhältnisse der Quadratwurzeln aus den spec. Gewichten der betreffenden Gase mehr oder weniger nähere. Eine theoretische Erklärung hierfür glaubte man in der Annahme zu finden, dafs ein Gas in ein anderes sich ebenso wie in den leeren Raum verbreite und die Bewegung hierbei mit derselben relativen Geschwindigkeit erfolge, mit welcher sie in dem luftleeren Raume vor sich gegangen sein würde. Es würde die Richtigkeit dieser Erklärung involviren, dafs sich eine poröse Scheidewand wie ein System von feinen Oeffnungen in dünner Platte gegen Gase verhalte. Bunsen hat nun durch Versuche nachgewiesen, dafs sich die Hohlräume einer Gyps-Scheidewand gegen hindurchströmende Gase nicht wie ein System von feinen Oeffnungen in dünner Platte, sondern wie ein System capillarer Röhren verhalten. Er hat weiter gezeigt, dafs Absorptionserscheinungen, wie sie bei Gasen in Flüssig-

(1) Cimento VI, 70. — (2) Chimie appliquée à la physiologie et à la thérapeutique (Paris 1856), 187. — (3) Pogg. Ann. C, 217 u. 660. — (4) Gasometrische Methoden (Braunschweig 1857), 209 ff.

Diffusion der Gase.

keiten auftreten, bei der Gasdiffusion durch Gyps-Scheidewände nicht mit ins Spiel kommen. Er fand bei genaueren Versuchen, als die früher angestellten waren, dafs der Austausch zweier Gase keineswegs genau in dem umgekehrten Verhältnifs der Quadratwurzeln der respectiven spec. Gewichte erfolgt. Bei Versuchen, wo zwischen Wasserstoffgas, das in einer mit einer Gyps-Scheidewand versehenen Röhre sich befand, und Sauerstoffgas, das in stetem Strome über die Scheidewand geleitet wurde, Diffusion statt hatte, verhielt sich, und zwar während der untersuchten Dauer der Diffusion constant, das einströmende Sauerstoffvolum zu dem ausströmenden Wasserstoffvolum wie 1 zu 3,345 (nach dem früher angenommenen Gesetz hätten sich diese Volume wie 1 zu 4 verhalten müssen). Bunsen zeigt noch, wie die Erscheinungen der Gasdiffusion darauf beruhen, dafs die Sätze : innerhalb gewisser Grenzen ist die Geschwindigkeit, mit welcher eine Gasart eine poröse Scheidewand durchströmt, proportional *1*) der Druckdifferenz des Gases oberhalb und unterhalb der Scheidewand, und *2*) einem Reibungscoëfficienten, welcher von der Natur des Gases und der Scheidewand abhängt — innerhalb ähnlicher Grenzen auch in Beziehung auf partiare Pressungen gemischter Gase gültig sind. Er erörtert endlich, wie sich die Frage, ob ein Gas ein Gasgemenge sei oder nicht, oft auch in der Art entscheiden läfst, dafs man das Gas analysirt, dann mit atmosphärischer Luft diffundirt und durch eine zweite Analyse ermittelt, ob sich in Folge der Diffusion das relative Volumverhältnifs der Verbrennungsproducte geändert hat; tritt keine Aenderung in diesem Verhältnifs ein, so kann das Gas kein Gemenge von mehreren sein.

Ueber die Diffusion der Gase durch feuchte Membranen lagen bis jetzt nur wenige Beobachtungen vor (1).

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 25.

Diffusion der Gase.

Brimmeyr (1) hat Versuche über die Diffusion verschiedener Gase durch gleichmäfsig feucht gehaltene thierische Blase ausgeführt, welche bestätigen, dafs hierbei die Diffusionsgeschwindigkeit eines Gases aufser von seiner relativen Dichtigkeitsdifferenz innerhalb und aufserhalb des Diffusionsrohres wesentlich auch von seinem Absorptionscoëfficienten für die die Membran benetzende Flüssigkeit abhängt, sofern das in gröfserer Menge absorbirte Gas in gröfserer Menge in dem andern sich verbreitet. So geht von einem mit Kohlensäure gefüllten Gefäfse, welches mit feuchter Blase verschlossen in einem mit Wasserstoff- oder Sauerstoffgas gefüllten sich befindet, mehr Kohlensäure zu dem andern, specifisch leichteren Gas über, als umgekehrt, während bei trockenen porösen Scheidewänden mehr von dem specifisch leichteren Gas zu dem specifisch schwereren diffundirt, als umgekehrt.

Bestimmung des spec. Gew. fester Körper.

Volpicelli (2) hat allgemeine Formeln für die Theorie des Stereometers und die Berechnung der mit demselben angestellten Versuche mitgetheilt.

Bestimmung des spec. Gew. von Flüssigkeiten.

Lenz (3) veröffentlichte Bemerkungen über den Gebrauch des Fahrenheit'schen Aräometers, zunächst zur Bestimmung des Salzgehaltes des Meerwassers, aber auch allgemeinere Resultate über die Dimensionen der verschiedenen Theile des Apparats für gewisse Grenzen der Genauigkeit der damit zu erlangenden Resultate, die Anwendung des Apparats und die Berechnung der Versuche enthaltend. Ruau (4) empfahl in ausführlicher Weise

(1) Ueber die Diffusion der Gase durch feuchte Membranen (Inaugural-Dissertation); München 1857. — (2) Arch. ph. nat. XXXVI, 342. — (3) Petersb. Acad. Bull. XV, 327. — (4) Compt. rend. XLV, 442; Instit. 1857, 331.

Gewichtsaräometer, wo das Volum des eingetaucht schwimmenden Theils dem metrischen Maſs- und Gewichtsystem entsprechen, nämlich genau 1 Deciliter oder auch 1 Centiliter betragen soll.

Bestimmung des spec. Gew. von Dämpfen.

H. Sainte-Claire Deville und L. Troost (1) haben Versuche beschrieben, die Dampfdichte für höhere Temperaturen, als bis jetzt gewöhnlich innerhalb der Versuchsgrenzen lagen, nach dem Dumas'schen Verfahren zu bestimmen, und sie haben die Resultate angegeben, welche sie für die Dampfdichte einiger schwerer flüchtiger Substanzen erhielten. Sie erhitzen in einem eisernen Dampfbade den Glasballon entweder im Dampf von siedendem Quecksilber, entsprechend einer Temperatur von 350°, oder im Dampf von siedendem Schwefel, entsprechend einer Temperatur von 440° (2); die Temperatur im Strom eines dieser Dämpfe ist so constant, daſs die Anwendung eines Luftthermometers sich als überflüssig erwies. Bezüglich der Einzelnheiten des Apparats müssen wir auf die Abhandlung verweisen, und führen hier nur die Resultate an. Chloraluminium ergab im Mittel mehrerer gut stimmender Versuche bei 350° die Dampfdichte 9,35, bei 440° 9,34 (für Al_2Cl_3 berechnet sich für eine Condensation auf 2 Volume 9,31), Eisenchlorid bei 440° 11,39 (berechnet für Fe_2Cl_3 und eine Condensation auf 2 Volume 11,25), Quecksilberchlorür 8,21 (Mitscherlich hatte 8,35 gefunden; für Hg_2Cl und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich 8,15), Chlorzirkonium bei 440° 8,15. Für das Chlorzirkonium als ZrCl (wo Zr = 22,4) berechnet sich für eine Condensation auf 1 Volum die Dampfdichte 8,0, während

(1) Compt. rend. XLV, 821; Instit. 1857, 280; Ann. Ch. Pharm. CV, 213; im Ausz. Arch. ph. nat. [nouvelle période] I, 191. — (2) Nach Dumas' Bestimmung des Siedepunkts des Schwefels. Deville und Troost geben an, nach ihren Versuchen liege der Siedepunkt des Schwefels etwas höher, was indessen für die obigen Versuche nicht von irgend erheblichem Belang sei.

für die Formel Zr_2Cl_3 (wo Zr = 33,6) die ungewöhnliche Condensation auf 3 Volume anzunehmen wäre; die Formel ZrCl für Chlorzirkonium, ZrO für Zirkonerde gewinnt hiermit gröfsere Wahrscheinlichkeit. Deville und Troost sind geneigt, das Chlorzirkonium als $ZrCl_2$ (wo Zr = 44,8 ist und Condensation im Dampfzustand auf 2 Volume stattfindet) und als dem Chlorsilicium, dieses als $SiCl_2$ angenommen, analog zu betrachten. — Deville und Troost hoffen übrigens, die Bestimmung der Dampfdichte bei noch höheren Temperaturen, im Zinkdampf, auszuführen, und hierbei Porcellanballons anzuwenden, deren dünner Hals sich mittelst des Knallgasgebläses zuschmelzen lasse.

Bestimmung des spec. Gew. von Gasen.

Bunsen (1) beschrieb ein Verfahren, nach welchem, durch Wägung eines erst mit dem zu untersuchenden Gas und dann mit Luft gefüllten kleinen Ballons, das spec. Gewicht auch kleinerer Mengen Gas mit einer für die meisten Zwecke hinreichenden Genauigkeit bestimmt werden kann. Bezüglich der Einzelnheiten dieses Verfahrens, nach welchem Bunsen z. B. in einem etwa 44 CC. fassenden Ballon das spec. Gew. des Brommethylgases zu 3,253 bestimmte (berechnet ist dasselbe = 3,224), müssen wir auf die unten angeführte Schrift verweisen; ebenso bezüglich einer anderen sinnreichen Methode, für noch kleinere Mengen Gas das spec. Gew. zu ermitteln, welche sich darauf gründet, dafs die spec. Gewichte zweier Gase, die aus engen Oeffnungen in dünner Platte strömen, sich nahezu verhalten wie die Quadrate ihrer Ausströmungsgeschwindigkeiten.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew. bei festen und flüssigen Verbindungen.

A. E. Nordenskiöld (2) hat einen Versuch veröffentlicht, das spec. Gewicht chemischer Verbindungen theoretisch zu berechnen. Die diesem Bericht gesteckten Grenzen erlauben nicht, seine Entwickelungen, die sich

(1) Gasometrische Methoden (Braunschweig 1857), 122. — (2) Acta soc. sc. Fenn. V, 289; Pogg. Ann. CII, 387.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew. bei festen u. flüssigen Verbindungen.

nicht wohl auszugsweise wiedergeben lassen, hier in eingehenderer Weise darzulegen. Wir müssen uns begnügen, anzuführen, dafs Nordenskiöld zu dem Resultate kommt, das spec. Gewicht S einer starren oder tropfbar-flüssigen Verbindung vom Aequivalentgewichte M sei gegeben durch die Formel

$$\frac{M}{S^{\frac{1}{3}}} = \frac{m}{s^{\frac{1}{3}}} + \frac{m_{\text{I}}}{s_{\text{I}}^{\frac{1}{3}}} + \frac{m_{\text{II}}}{s_{\text{II}}^{\frac{1}{3}}} \cdots\cdots,$$

in welcher m, m_{I}, m_{II} .... die Aequivalentgewichte der Bestandtheile bedeuten und s, s_{I}, s_{II} .... die beobachteten spec. Gewichte derselben *oder* einfache Multipla (nach 2 o. 3) oder seltener Submultipla (nach $^3/_4$ o. $^4/_5$) dieser beobachteten spec. Gewichte. Die Annahme, dafs ein Bestandtheil einer chemischen Verbindung in dieser mit einem spec. Gewicht enthalten sein könne, welches zu dem spec. Gewicht desselben Körpers im freien Zustand in einem einfachen Verhältnisse stehe, bildete bekanntlich die Grundlage von der durch Schröder (1) früher (1840) aufgestellten Theorie der spec. Volume der Verbindungen; Nordenskiöld hebt zu Gunsten der von ihm befolgten Betrachtungsweise hervor, dafs er weniger und einfachere Abänderungsverhältnisse der spec. Gewichte annehme, als dies Schröder gethan. — Für solche Elemente, deren spec. Gewicht für den freien und starren Zustand noch nicht beobachtet wurde, berechnet Nordenskiöld dasselbe aus dem der Verbindungen mit Körpern von bekanntem spec. Gewicht, die oben gegebene Formel benutzend. — Auf diese Grundlagen hin leitet Nordenskiöld das theoretische spec. Gew. einer grofsen Zahl von künstlich dargestellten und natürlich vorkommenden starren Verbindungen ab; die Resultate sind sehr häufig mit denen der directen Beobachtungen wohl übereinstimmend; bei

(1) Pogg. Ann. L, 553.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew. bei festen und flüssigen Verbindungen.

einer nicht kleinen Zahl von Fällen zeigen sich indessen erhebliche Differenzen. — Dieselbe Formel legt Nordenskiöld seinen Berechnungen des spec. Gewichts tropfbarflüssiger Verbindungen zu Grunde; er leitet die spec. Gewichte ab, welche den Bestandtheilen solcher Verbindungen, namentlich den Elementen flüssiger organischer, in ihnen bei 0° beizulegen seien. Er nimmt an, dasselbe Element könne in solchen Verbindungen bei derselben Temperatur ein verschiedenes spec. Gewicht haben, einmal, je nachdem es innerhalb oder aufserhalb eines Radicals steht, und dann auch, je nachdem es aufserhalb eines Radicals in Verbindungen enthalten ist, die einem oder die einem anderen Typus angehören. Er berechnet hiernach, meistens in grofser Uebereinstimmung mit den Resultaten der Versuche, das spec. Gewicht vieler organischer Flüssigkeiten für 0°. — H. Kopp hatte gezeigt, dafs die Betrachtung der spec. Volume der Flüssigkeiten zu einfachen Resultaten führt, wenn man dieselben für solche Temperaturen vergleicht, bei welchen die Dämpfe der Flüssigkeiten gleiche Spannkraft besitzen; Nordenskiöld hofft, dafs wenn diese Betrachtungsweise für verschiedene Temperaturen (solche von gleicher Spannkraft der Dämpfe) und seine eigene für eine constante Temperatur sich bewähren, der Vergleich beider zu bemerkenswerthen Schlüssen auf das Verhältnifs zwischen der Spannkraft der Dämpfe und den Volumen bei ungleichen Temperaturen leiten werde.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung u. spec. Gew. bei Gasen u. Dämpfen.

Die Berechnung des theoretischen spec. Gewichts gas- oder dampfförmiger Verbindungen von bekannter Zusammensetzung wird gewöhnlich in der Art ausgeführt, dafs die spec. Gewichte der in die Verbindung eingehenden Elemente als (durch den Versuch oder durch eine auf das Gay-Lussac'sche Gesetz und Analogieen gestützte Hypothese) bekannt angenommen werden, und dafs aus den spec. Gewichten dieser Elemente und der Betrachtung, wie viel Volume derselben, im Gas- oder Dampfzustand, als sich verbindend anzunehmen sind und welches Volum die so

Beziehungen zwischen Zusammensetzung u. spec. Gew. bei Gasen u. Dämpfen.

entstehende Verbindung erfüllt, das theoretische spec. Gewicht der Verbindung abgeleitet wird. Ein schon früher (1) von H. Kopp gemachter Vorschlag, das theoretische spec. Gewicht solcher Verbindungen in einfacherer und von Hypothesen freier Weise, nur das Aequivalentgewicht der Verbindung als Ausgangspunkt nehmend, zu berechnen, ist in Erinnerung gebracht worden (2). Bezieht man das spec. Gewicht einer gasförmigen Verbindung auf das der atmosphärischen Luft, das Aequivalentgewicht auf das des Wasserstoffs als Einheit, so ist, beide Bestimmungen als genau vorausgesetzt, der Quotient aus dem spec. Gewicht in das Aequivalentgewicht entweder = 7,22 (einer Condensation auf 1), oder = 14,44 (auf 2), oder = 28,88 (auf 4 Volume entsprechender Normalquotient); andere Quotienten (Condensationen) kommen nur sehr selten vor. Dividirt man mit dem durch einen Versuch annähernd richtig gefundenen spec. Gewicht in das durch die chemische Untersuchung festgestellte Aequivalentgewicht, so wird der Quotient einem der obigen Normalquotienten nahe kommen; die Division mit dem so angezeigten Normalquotienten in das Aequivalentgewicht giebt unmittelbar das theoretische spec. Gewicht der Verbindung. Mit dem Normalquotienten ist auch die der Formel der Verbindung entsprechende Condensation angezeigt. Kopp hebt noch hervor, dafs das spec. Gewicht einer gas- oder dampfförmigen Verbindung überhaupt mehr durch das Aequivalentgewicht derselben bedingt wird, als dadurch, die Vereinigung welcher Elemente das Aequivalentgewicht entstehen läfst. So haben $C_{12}H_{14}O_2$ (Caproylalkohol), $C_{10}H_{10}O_4$ (propions. Aethyl) und $C_8H_6O_6$ (wasserfreie Essigsäure) bei sehr verschiedener Zusammensetzung gleiches Aequivalentgewicht und gleiche

(1) Vgl. Liebig's Anleitung zur Analyse organischer Körper (Braunschweig 1853), 127. — (2) Compt. rend. XLIV, 1347; Instit. 1857, 224; Chem. Centr. 1857, 594; Phil. Mag. [4] XIV, 284; Sill. Am. J. [2] XXIV, 422.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung u. spec. Gew. bei Gasen u. Dämpfen.

Dampfdichte; so $C_{12}H_6O_2$ (Phenol) und $C_4H_6S_4$ (Zweifach-Schwefelmethyl), u. a. Die Dampfdichten von Körpern von gleichem Aequivalentgewicht sind entweder gleich oder stehen in einfachen Verhältnissen zu einander.

W. Knop (1) und Gibbs (2) nahmen Anlafs, den schon früher gemachten Vorschlag wieder zu empfehlen, die spec. Gewichte gas- und dampfförmiger Körper auf das des Wasserstoffs als Einheit zu beziehen. Es ist alsdann das theoretische spec. Gewicht dem Aequivalentgewicht (dieses gleichfalls auf H = 1 bezogen) gleich bei Körpern, welche Condensation auf 2 Vol. zeigen (bei welchen 1 Aeq. den zweifachen Raum erfüllt, wie 1 Aeq. Sauerstoffgas), zweifach so grofs oder halb so grofs bei solchen, welche Condensation auf 1 oder auf 4 Vol. zeigen.

Eingehender hat Boedeker (3) einen im Wesentlichen hiermit übereinstimmenden Vorschlag — genauer : die spec. Gewichte der Gase und Dämpfe auf das des Sauerstoffgases = 16 zu beziehen — entwickelt. Die Zahlen für die spec. Gewichte sollen in Decigrammen die Gewichtsmengen ausdrücken, welche 1119,05 CC. = 1 Normalmafs des gas- oder dampfförmigen Körpers, bei 0° und unter 760^{mm} Quecksilberhöhe Druck gedacht, wiegen. Diese Zahlen (*m*) coïncidiren mit den Aequivalentgewichten (*p*; diese auf H = 1 bezogen), oder stehen in einfachen Verhältnissen zu ihnen. Boedeker bezeichnet die Gase hinsichtlich der bei ihnen stattfindenden s. g. Condensation anders, als dies jetzt gewöhnlich üblich ist, indem er nicht den von 1 Aeq. Sauerstoffgas, sondern den von 1 Aeq. Wasserstoffgas erfüllten Raum als die Volumeinheit annimmt; danach, wie viel Normalmafse die durch das Aequivalentgewicht

(1) Chem. Centr. 1857, 902. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIV, 422. — (3) Die gesetzmäfsigen Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Dichtigkeit und der spec. Wärme der Gase (Göttingen 1857); im Ausz. Nachrichten von d. Univ. u. d. k. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen, 1857, Nr. 11; Ann. Ch. Pharm. CIV, 205; Chem. Centr. 1858, 210.

(in Decigrammen gedacht) gegebene Menge eines Gases bei 0° und 760^{mm} Druck erfüllt (oder nach dem Quotienten $\frac{p}{m}$), classificirt er die Gase als hectometrische o. sechstelmafsige (bisher: Condensation auf $^{1}/_{3}$ Volum), hemimetrische o. halbmafsige (Cond. auf 1 Vol.), monometrische o. einmafsige (Cond. auf 2 Vol.), dimetrische o. zweimafsige (Cond. auf 4 Vol.) u. s. w. Er discutirt, ob und welche anderen Categorien noch vorkommen, und dafs mit Ausnahme weniger tetrametrischer Gase die Gase aller anderen bisher untersuchten zusammengesetzten Körper dimetrische und die Formeln derselben nöthigenfalls zur Uebereinstimmung hiermit abzuändern seien. Hinsichtlich der ausführlicheren Entwickelungen müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. — Weiter erörtert Boedeker die Frage, wie man sich die elementaren Gase in gasförmigen Verbindungen rücksichtlich ihrer Condensation vorzustellen habe. Wir können hier nur die Sätze anführen, welche Boedeker aufstellt als die die bezüglichen Erscheinungen am einfachsten erklärenden: *1)* Wenn 1 Vol. eines Gases sich mit 1 Vol. eines anderen verbindet, so erfolgt die Vereinigung ohne Verdichtung; *2)* wenn 1 Vol. eines Gases sich mit 2 Vol. eines anderen verbindet, so wird das 1 Vol. des ersteren nicht verdichtet, die 2 Vol. des letzteren werden aber auf die Hälfte verdichtet; *3)* wenn 4 Vol. Gas zur Verbindung zusammentreten, gleichviel ob 1 Vol. des einen mit 3 Vol. des anderen, oder 2 Vol. von jedem, so wird jedes in die Verbindung eintretende Volum auf die Hälfte verdichtet.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung u. spec. Gew. bei Gasen u. Dämpfen.

S. Nasmyth (1) hat behauptet, die bei dem Wasser beobachtete und als eine ausnahmsweise Erscheinung betrach-

Schmelzen.

(1) Pharm. J. Trans. XVII, 222; Instit. 1857, 385.

Schmelzen. tete Thatsache, dafs es sich bei dem Erstarren ausdehnt, sei eine nach den Erfahrungen der Praxis bei allen schmelzbaren Substanzen stattfindende; Metalle, Glas und organische Substanzen seien alle bei ihrem Schmelzpunkt im geschmolzenen Zustande specifisch schwerer als im festen; und er muthmafst auch, dafs sie im flüssigen Zustande, wie das Wasser, eine Temperatur der gröfsten Dichtigkeit haben. Solche Behauptungen sind schon öfter aufgestellt worden; für die Substanzen, deren Volumänderung im Moment des Schmelzens genauer bestimmt werden konnte (1), ergab sich, mit Ausnahme des Wassers, in der Regel Ausdehnung.

E. Desains (2) hat das Erstarren unter ihren Schmelzpunkt abgekühlter flüssiger Substanzen erörtert, in Beziehung darauf, wie die Effecte (Erstarren mit Temperaturerhöhung nicht bis zum Schmelzpunkt oder bis zu demselben; vollständiges oder theilweises Erstarren) verschieden sein können je nach der Abkühlung unter den Schmelzpunkt, den spec. Wärmen im flüssigen und im festen Zustand und der latenten Schmelzwärme. Er hebt hervor, dafs die Bestimmung des Schmelzpunkts durch die Ermittelung der Temperatur, welche ein nach dem Schmelzen unter seinen Schmelzpunkt abgekühlter Körper bei dem Erstarren zeigt, nur dann richtige und constante Resultate giebt, wenn die Flüssigkeit nur theilweise, unrichtige und wechselnde aber, wenn sie nach allzuweit unter den Schmelzpunkt vorgeschrittener Erkaltung sofort vollständig erstarrt.

Schaffgotsch (3) hat dafür, dafs die Mischung zweier schmelzbarer Substanzen gewöhnlich eine Erniedrigung des Schmelzpunkts, selbst bis unter den Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden Bestandtheiles, zeigt, einige Beispiele mitgetheilt. Für essigs. Kali beobachtete er den Erstarrungspunkt 292°, für essigs. Natron 319°, für eine

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 39. — (2) Instit. 1857, 257. — (3) Pogg. Ann. CII, 293.

Schmelzen.

Mischung beider Salze nach gleichen Aequivalenten 224°. Weiter fand Schaffgotsch (es wurde für die folgenden Angaben die Abkühlung des über den Schmelzpunkt erhitzt gewesenen Körpers beobachtet und als Erstarrungspunkt die Temperatur genommen, bei welcher die gröfste Verzögerung im Erkalten sich zeigte; die Angaben sind, annähernd mindestens, dafür corrigirt, dafs der in der Thermometerröhre befindliche Quecksilberfaden nicht die Temperatur des in dem Thermometergefäfs enthaltenen Quecksilbers hatte) den Erstarrungspunkt für salpeters. Natron 313°, für salpeters. Kali 338°, für Mischungen beider Salze mit *A* pC. salpeters. Kali in 100 Th. der Mischung die folgenden Erstarrungspunkte *(E)* :

A	E	A	E	A	E	A	E	A	E
10	298°	37,3	248°	43,9	236°	60	230°.	80	280°
20	281	40	244	50	229	70	250	90	311
30	262	41,1	242	54,3	226	70,4	251		

Den niedrigsten Erstarrungspunkt zeigt die 54,3 pC. Kalisalz enthaltende Mischung beider Salze nach gleichen Aequivalenten (1).

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme bei Gasen und Dämpfen.

Bekanntlich ist das Product aus der spec. Wärme der Elemente im starren Zustand in ihr Aequivalentgewicht, wenn man die gewöhnlich und auch in diesen Berichten angenommenen Aequivalentgewichte der Rechnung zu Grunde legte, nicht immer (annähernd) eine und dieselbe Zahl, sondern bei gewissen Elementen (Silber, den Alkalimetallen, Wismuth, Antimon, Arsen, Phosphor, Gold, Jod, Brom und, der Analogie nach, Chlor) doppelt so grofs, als bei den anderen. Die chemischen Aequivalentgewichte sind nicht stets zugleich auch thermische (solche Quantitäten ausdrückende Gewichte, die, damit sie um gleich viel Grade

(1) Person (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 79 f.; f. 1849, 33) hatte bereits, wie auch Schaffgotsch nachträglich erinnert (Pogg. Ann. CII, 644), die Schmelzpunkte von salpeters. Kali, salpeters. Natron und der Mischung gleicher Aequivalente beider Salze bestimmt.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme bei Gasen und Dämpfen.

erwärmt werden, gleich viel Wärme aufnehmen), sondern wenn man bei Kupfer, Schwefel und der Mehrzahl der im starren Zustande auf ihre spec. Wärme untersuchten Elemente chemisches und thermisches Aequivalent gleichsetzt, entspricht bei anderen (Silber, Alkalimetallen und den anderen oben genannten) 1 chemisches Aequivalent 2 thermischen. Früher (1) ist schon für starre Verbindungen darauf aufmerksam gemacht worden, dafs, wenn man ihre spec. Wärme mit dem Aequivalentgewicht multiplicirt und in dieses Product mit der Anzahl der in 1 Aeq. der Verbindung enthaltenen thermischen Aequivalente von Elementen dividirt, sich als Quotient häufig eine nahezu constante Gröfse ergiebt.

Es schliefst sich an diese Versuche, zwischen der Zusammensetzung von Verbindungen und ihrer spec. Wärme einen Zusammenhang nachzuweisen, eine Untersuchung Boedeker's (2) an, welche die spec. Wärme gas- oder dampfförmiger Verbindungen erörtert. Die Gesetzmäfsigkeit, welche Boedeker ausspricht und an Regnault's Bestimmungen der spec. Wärme für verschiedene Gase und Dämpfe (3) zu beweisen sucht, läfst sich, wenn man die spec. Wärme (*W*; für constanten Druck) auf die des Wassers als Einheit bezieht, der früher für viele starre Verbindungen hervorgehobenen entsprechend so ausdrücken : bei gas- oder dampfförmigen Verbindungen giebt das Product aus dem Aequivalentgewicht *A* (welches durch eine Formel gegeben ist, die einer Condensation auf 4 Volume entspricht) in die spec. Wärme *W* bei Division durch *s*, die Anzahl der darin enthaltenen thermischen Aequivalente von Elementen, als Quotienten annähernd dieselbe Zahl, und zwar ist, während bei H, O, C, S, Si (= 14,2), Ti, Sn 1 chem. Aeq. 1 thermischen entspricht, 1 chem. Aeq. N, P o. As

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 52. — (2) In der S. 16 angef. Schrift. — (3) Jahresber. f. 1853, 79 f.

für 2, 1 chem. Aeq. Cl, Br o. J für 3, 1 chem. Aeq. Cy = C_2N (den darin enthaltenen Elementen gemäfs) für 4 thermische Aequivalente zu rechnen (1). Die folgende Zusammenstellung enthält für einige Gase und Dämpfe die von Regnault bestimmte spec. Wärme W, das Aequivalentgewicht A für eine Condensation auf 4 Volume, den Werth von s wie er aus den eben mitgetheilten Annahmen folgt, und den Werth von $\frac{W.A}{s}$ welcher nach Boedeker nahezu constant ist.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme bei Gasen und Dämpfen.

		W	A	s	$\frac{W.A}{s}$
Wasser	H_2O_2	0,4750	18	4	2,137
Kohlenoxyd	C_2O_2	0,2479	28	4	1,735
Stickoxyd	NO_2	0,2315	30	4	1,736
Chlorwasserstoff	ClH	0,1845	36,5	4	1,684
Ammoniak	NH_3	0,5080	17	5	1,727
Aethylen	C_4H_4	0,3694	28	8	1,293
Chlorarsen	$AsCl_3$	0,1122	181,5	11	1,851
Alkohol	$C_4H_6O_2$	0,4513	46	12	1,730
Aceton	$C_6H_6O_2$	0,4125	58	14	1,709
Zinnchlorid	Sn_2Cl_4	0,0939	258	14	1,730
Benzol	$C_{12}H_6$	0,3754	78	18	1,627
Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	0,4008	88	20	1,763

(1) Diese Annahmen, als wieviel Aequivalenten zum Zweck der Betrachtung thermischer Verhältnisse (wieviel thermischen Aequivalenten, wie wir der Kürze wegen sagen) 1 chemisches Aequivalent der in den Verbindungen enthaltenen Elemente entsprechend anzusehen sei, gründen sich nur darauf, durch welche Annahmen möglichste Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung erzielt werde, nicht darauf, in welchem Verhältnifs thermische und chemische Aequivalente bei den Elementen im freien gas- oder dampfförmigen Zustande stehen. Es ist z. B. (da das Product aus der von Regnault bestimmten spec. Wärme bei constantem Druck in das Aequivalentgewicht bei O = 1,7456, bei H = 3,4046, bei N = 3,4160, bei Cl = 4,3097, bei Br = 4,4144), wenn man bei Sauerstoffgas chemisches und thermisches Aequivalent gleich setzt, bei Wasserstoffgas und Stickgas 1 chemisches Aequivalent 2 thermischen Aequivalenten entsprechend, während Chlorgas und Bromdampf wohl unter sich, aber nicht im Vergleich zu den vorhergehenden Elementen ein einfaches Verhältnifs zwischen den chemischen und ther-

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme bei Gasen und Dämpfen.

Diese Zusammenstellung läfst sowohl die Uebereinstimmung vieler Zahlen der letzten Columne als auch die manchmal nicht unerheblichen Abweichungen ersehen; eine vollständige Mittheilung, wie sich diese Zahlen bei allen von Regnault untersuchten Gasen und Dämpfen ergeben, findet hier nicht Platz. Nach Boedeker wäre allgemein $\frac{W \cdot A}{s} = 1{,}7023$.

Wir haben hier die Regelmäfsigkeit, welche nach Boedeker bezüglich der spec. Wärme (für constanten Druck) gas- und dampfförmiger Verbindungen stattfindet, so dargestellt, wie sie im Anschlufs an frühere verwandte Untersuchungen auszudrücken wäre. Boedeker selbst hat sie in anderer Weise ausgesprochen. Er bezieht, wie das spec. Gewicht im Dampf- oder Gaszustand (vgl. S. 16) und das Aequivalentgewicht, auch die spec. Wärme auf die des Wasserstoffs als Einheit. Da bei Verbindungen, deren Formeln einer Condensation auf 4 Volume entsprechen, $A = 2\ m$ ist (wenn m das spec. Gewicht, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit), und da die auf die des Wasserstoffs als Einheit bezogene spec. Wärme $w = \frac{W}{3{,}4046}$ (weil 3,4046 die spec. Wärme des Wasserstoffgases, bezogen auf die des Wassers als Einheit) ist, so geht die oben gegebene Formel $\frac{W \cdot A}{s} = 1{,}7023$ über in $\frac{w \cdot 2m}{s} = \frac{1{,}7023}{3{,}4046} = 0{,}5$ und daraus wird $w = \frac{s}{4\ m}$; es ergiebt sich weiter die spec. Wärme für gleiche Volume $m w = w' = \frac{s}{4}$. Die Tabellen, in welchen Boedeker die nach diesen Formeln sich be-

mischen Aequivalenten hervortreten lassen. Bei der Regelmäfsigkeit bezüglich der spec. Wärme starrer Verbindungen, an welche im Eingange dieses Referats erinnert wurde, wird hingegen die Anzahl thermischer Aequivalente, die 1 chemisches Aequivalent eines Elementes repräsentirt, davon entnommen, welches Verhältnifs zwischen chemischem und thermischem Aequivalent die Beobachtung der spec. Wärme für das Element im freien Zustand ergeben hat.

rechnenden spec. Wärmen für gleiche Gewichte und für gleiche Volume mit den aus Regnault's Versuchen sich ergebenden vergleicht, zeigen (wie schon aus der obigen Zusammenstellung zu entnehmen) neben vielen Fällen, wo Uebereinstimmung da ist, auch manche, wo die Differenzen erheblich sind (1). Boedeker erörtert noch, wie man aus der spec. Wärme für gleiche Volume, wenn sie für gas- oder dampfförmige Verbindungen bekannt ist, mit Hülfe der Formel $w' = \frac{s}{4}$ oder $s = 4\ w'$ auf die Zahl der jede Verbindung zusammensetzenden thermischen Aequivalente und damit auf das wahre Aequivalentgewicht und die richtige Formel der Verbindung selbst schliefsen könne.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme bei Gasen und Dämpfen.

Die Atomgewichte der Elemente, die Regelmäfsigkeiten welche sich in ihnen zeigen, die Gruppirung der Elemente nach diesen Regelmäfsigkeiten, und die Untersuchung wie im Zusammenhang mit den letzteren auch bestimmte Beziehungen in den physikalischen und den chemischen Eigenschaften der in Eine Gruppe gehörigen Elemente sich nachweisen lassen, sind der Gegenstand einer gröfseren Zahl von Abhandlungen gewesen. Wir geben hier eine kurze Uebersicht über diejenigen Aufsätze, in welchen die Betrachtung hierhergehöriger Gegenstände in allgemeinerer Weise versucht ist; die Untersuchungen, welche Atomge-

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

(1) Schiff (Ann. Ch. Pharm. CIV, 332) sucht für einige dieser Fälle die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung durch die Annahme zu beseitigen oder zu vermindern, 1 chem. Aeq. Sauerstoff oder Schwefel repräsentire nur, wenn innerhalb eines Radicals stehend, 1 therm. Aeq., wenn aber aufserhalb eines Radicals stehend, $^3/_2$ therm. Aeq. Auch scheint er geneigt, in einigen Verbindungen 1 chem. Aeq. Kohlenstoff als nur $^1/_2$ therm. Aeq. repräsentirend zu betrachten.

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

wichtsbestimmungen für einzelne Elemente sich zur Aufgabe stellten, sind in dem folgenden Abschnitte dieses Berichtes angeführt.

H. Rose (1) hat in ausführlicher Weise darzulegen gesucht, dafs es aus wissenschaftlichen Gründen geboten sei, im Wesentlichen zu den Atomgewichten zurückzukehren, wie sie Berzelius festgesetzt hatte; natürlich mit Berücksichtigung der Correctionen in den Atomgewichtszahlen, welche spätere Untersuchungen als begründete ergeben haben. Er spricht sich dagegen aus, bei Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom und Jod die Atomgewichte im Vergleich zu dem des Sauerstoffs doppelt so grofs, als dies Berzelius gethan, anzunehmen, namentlich an den Isomorphismus des übermangans. und des überchlors. Kali's erinnernd, welche Salze bei dem verdoppelten Atomgewicht des Chlors (KO, ClO_7 und KO, Mn_2O_7) nicht mehr analog sind. Er erörtert, dafs die Annahme der verdoppelten Atomgewichte für Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth namentlich für die Oxyde der drei letzteren Elemente Formeln giebt, die denen ähnlich sich verhaltender Oxyde nicht analog sind; dafs z. B. die nach dieser Annahme AsO_3, SbO_3, BiO_3 zu schreibenden Verbindungen, welche den Character schwacher Säuren oder bestimmt den von Basen haben, Formeln erhalten, welche stärker saure Eigenschaften für sie sollten voraussetzen lassen, und dafs das Wismuthoxydul, eine Base, nach dieser Annahme die Formel BiO_2 erhält, welche auf die Eigenschaften eines Hyperoxyds oder eines schon ziemlich electronegativen Oxyds (wie SnO_2 oder TiO_2) müfste schliefsen lassen. Rose ist weiter der Ansicht, dafs die Berzelius'schen Atomgewichte die Beziehungen dieser Eigenschaft zu anderen physikalischen Eigenschaften, zum spec. Gewicht im Gas-

(1) Berl. Acad. Ber. 1857, 18; Pogg. Ann. C, 270; Chem. Centr. 1857, 209; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 383, 496.

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

oder Dampfzustand sowie zu der spec. Wärme im nichtgasförmigen und (bei mehreren Elementen mindestens) im gasförmigen Zustand besser repräsentiren, als die jetzt gebräuchlicheren (auch in diesem Jahresbericht noch gebrauchten), namentlich von L. Gmelin eingeführten. Er sucht zu zeigen, Berzelius' ursprüngliche Annahme, die Gewichte gleicher Volume der Gase elementarer Körper stehen im Verhältnifs der Atomgewichte, könne noch als gültig betrachtet werden, und die so sehr zahlreichen Ausnahmen, die sich auch bei Annahme der Berzelius'schen Atomgewichtszahlen nach den jetzt vorliegenden Bestimmungen der Dampfdichte der Elemente ergeben, seien wohl nur scheinbare und darauf beruhend, dafs die Dampfdichte bei Temperaturen bestimmt sei, welche dem Siedepunkt noch so nahe liegen, dafs hier für die betreffenden Körper das Mariotte'sche Gesetz nicht gültig und die Ausdehnung eine andere sei als die der eigentlichen Gase. Letzteren Umstand namentlich glaubt Rose nicht nur für die Fälle, wo das spec. Gewicht gröfser gefunden wurde als dem Berzelius'schen Atomgewicht entspricht, sondern auch für die, wo es kleiner gefunden wurde (wie bei dem Quecksilber), als die Ausnahmen beseitigend betrachten zu dürfen. (Innerhalb der Temperaturen über dem Siedepunkt eines Körpers, wo solche Umstände vorhanden sind, ist das spec. Gewicht des Dampfes keine constante Gröfse; es ist nicht nachgewiesen, dafs das spec. Gewicht des Dampfes von Phosphor, Arsen, Schwefel, Quecksilber sich mit der Temperatur ändert; der Umstand, dafs die durch die Versuche gefundenen Dampfdichten in sehr einfachen Beziehungen zu den Atomgewichten stehen, macht es unwahrscheinlich, dafs jene Dampfdichten variable Zahlen und Rose's Ansichten über sie gegründet seien.) Bei Annahme der Berzelius'schen Atomgewichte ergiebt sich bekanntlich für eine gröfsere Zahl von Elementen annähernde Uebereinstimmung in den Producten aus der spec. Wärme in das Atomgewicht, als bei Annahme der Gmelin'schen; Rose tritt, damit diese

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

Uebereinstimmung möglichst allgemein stattfinde, auch dem für das Silber schon früher, für die Alkalimetalle von Regnault (1) gemachten Vorschlag bei, ihr Atomgewicht zu halbiren, die Formel des Kali's K_2O, des Silberoxyds Ag_2O, des Silberoxyduls Ag_4O zu schreiben. In dem Beitritt zu diesem Vorschlag liegt eine immerhin erhebliche Abweichung von Berzelius' Ansichten über die Atomgewichte. — Bekanntlich haben die neueren Forschungen der organischen Chemie Vieles ergeben, was für die Berzelius'schen Atomgewichte des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors u. a., in ihrem Verhältnifs zu den Atomgewichten des Sauerstoffs und Schwefels, spricht, und dann auch für die Halbirung des Atomgewichts, nicht blofs der Alkalimetalle, sondern der Metalle, die basische Oxyde bilden, überhaupt. Im letzteren Falle läfst sich für die Metalle und ihre Beziehungen zum Wasserstoff die Identität des Atomgewichtsverhältnisses und des Aequivalentgewichtsverhältnisses durchführen, während bei der von Rose angenommenen Ansicht die durch die Atomgewichte gegebenen Mengen von Metallen (von Kalium und von Baryum z. B.) nicht äquivalent sind. Die namentlich von Gmelin zur Annahme gebrachten Atomgewichte repräsentiren vorzugsweise die Aequivalenzverhältnisse der Elemente, soweit sich diese durch directe oder indirecte Vergleichung derselben beurtheilen lassen. Jedes bis jetzt vorliegende Atomgewichtssystem, das Gmelin'sche wie das Berzelius'sche frühere oder mit den von Rose empfohlenen Abänderungen, hat schwache Stellen. Hinsichtlich des ersteren hat Rose namentlich mit Recht die Formeln für die Wismuth- u. a. Verbindungen hervorgehoben. Aber die von ihm empfohlenen Atomgewichte zeigen die einfachen Beziehungen zu physikalischen Eigenschaften, zur Dampfdichte z. B., auch nur mit sehr zahlreichen Ausnahmen, die durch Vermuthungen wie die oben angegebenen nicht

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 29 f.

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

erklärt und beseitigt, sondern nur umschrieben werden; diese Ausnahmen sind und bleiben nicht minder schwache Stellen dieses Atomgewichtsystems, als für das andere (Gmelin'sche) ohne weiters zugestanden werden müssen, welchem letzteren immerhin noch der wichtige Vortheil, die Aequivalenzverhältnisse der wichtigsten Elemente unmittelbar anzugeben, unbestritten in höherem Grade zusteht.

Seit längerer Zeit waren in den Atomgewichtszahlen für die Elemente Regelmäfsigkeiten in so fern erkannt, als man Gruppen von Elementen beachtet hatte, deren Atomgewichte um gleichviel oder um Multipla derselben Zahl verschieden sind (1). Als Triaden von Elementen hatte man solche Gruppen je 3 ähnlicher Elemente (Li, Na, K; Ca, Sr, Ba; Cl, Br, J u. s. w.) bezeichnet, wo das Atomgewicht des einen Gliedes annähernd oder genau das arithmetische Mittel von den Atomgewichten der beiden anderen ist. Die Abweichung des aus den Atomgewichten der Endglieder einer solchen Triade sich berechnenden arithmetischen Mittels von dem durch Versuche festgestellten Atomgewicht des mittleren Gliedes hat Kremers (2) als Modification des mittleren Atomgewichts bezeichnet; er hat die (ganz Entsprechendes bedeutende) Modification des mittleren spec. Volums analoger Salze der Glieder solcher Triaden im festen und im gelösten Zustande (3) untersucht, eine Vergleichung der Modification der mittleren spec. Wärme und der des mittleren Volums für die Glieder solcher Triaden und ihre entsprechenden Verbindungen gegeben (4), und die Schmelz- und Siedepunkte der Glieder einzelner Triaden erörtert (5). Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen führte Kremers auch noch solche

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 52; Jahresber. f. 1851, 291 f., f. 1852, 294, f. 1853, 312, f. 1854, 284. — (2) Pogg. Ann. XCIX, 62. — (3) Pogg. Ann. XCIX, 435. — (4) Pogg. Ann. C, 89. — (5) Pogg. Ann. C, 261.

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

aus über die Aenderungen, welche die Modification des mittleren Volums gelöster Salzatome durch Aenderungen der Temperatur erleidet (1), und in gleicher Richtung discutirte er (2) das Brechungsvermögen einiger Salzlösungen, deren Brechungsindices er gemeinschaftlich mit Beer bestimmt hatte (3). Endlich hat Kremers auch die Modification der mittleren Eigenschaften, d. h. wiederum die Abweichung des Zahlenwerthes für eine Eigenschaft des Mittelglieds einer Triade von dem arithmetischen Mittel der Zahlenwerthe für dieselbe Eigenschaft der Endglieder, für conjugirte Triaden besprochen (4), d. h. für Zusammenstellungen von 9 Elementen, so dafs die 3 Verticalreihen wie die 3 Horizontalreihen als Triaden bildend betrachtet werden. Die allgemeineren theoretischen Resultate lassen sich nicht in gedrängterem Auszuge wiedergeben und wir müssen bezüglich ihrer auf die Abhandlungen verweisen; aus den Experimentaluntersuchungen Kremers', welche er zur Vervollständigung des Materials für seine theoretischen Betrachtungen angestellt hat, geben wir unten (bei Lösungen) eine Zusammenstellung der Resultate, die namentlich das spec. Gew., die Ausdehnung und das Brechungsvermögen von Salzlösungen betreffen.

Die oben erwähnte Regelmäfsigkeit in den Atomgewichten der je eine Triade bildenden Elemente ist auch hervorgehoben in Odling's Versuch (5), die Elemente nach natürlichen Familien zu gruppiren; aber die Gruppen, die er aufstellt, umfassen nicht nur je eine Triade, sondern häufig mehr als drei Elemente, da Odling nicht ausschliefslich die Atomgewichte und das Triadensystem zu Grunde legt, sondern überhaupt die chemischen und physikalischen Charactere der Elemente discutirt und bei seiner Eintheilung beachtet. Auch bezüglich dieser, die Analo-

(1) Pogg. Ann. C, 394. — (2) Pogg. Ann. CI, 459. — (3) Pogg. Ann. CI, 133. — (4) Pogg. Ann. CI, 274. — (5) Phil. Mag. [4] XIII, 423, 480.

gieen in dem Verhalten der Elemente sehr eingehend darlegenden Abhandlung müssen wir uns begnügen, auf sie zu verweisen.

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

Lenfsen (1) hat in einem Versuch der Gruppirung der Elemente nach ihrem chemisch-physikalischen Character die Eintheilung nach Triaden und die Auffindung derselben in den Vordergrund gestellt; sämmtliche Elemente, mit Ausnahme des Niobiums, vertheilt er in 20 Triaden, und indem er die Atomgewichte der Mittelglieder je dreier Triaden wiederum nach demselben Princip zusammenstellt, erhebt er sich zu Enneaden. Er ist übrigens der Ansicht, dafs im Allgemeinen in jeder Triade zwei Glieder gröfsere Uebereinstimmung in ihrem Verhalten zeigen, als das dritte, und dafs man passend zwei Glieder einer Triade als Diade auffasse und das dritte Glied als Vermittlungsglied zu einer folgenden Diade. Dafür, dafs die Elemente naturgemäfs nach Diaden betrachtet werden, spricht seiner Ansicht nach eine Gesetzmäfsigkeit, die sich bei den salzbildungsfähigen Oxyden zeige : dafs nämlich die Salze, welche eine und dieselbe Säure mit den Oxyden der Metalle derselben Diade bilden, entweder gleichviel Atome Krystallwasser enthalten (respective wasserfrei seien), oder dafs das Salz reicher an Krystallwasseratomen sei, dessen Metall in der Diade das niedrigere Atomgewicht besitzt. Wir müssen auch hier bezüglich der Einzelnheiten der Gruppirung der Elemente und des Nachweises, welchen Lenfsen für das letzterwähnte Gesetz an den Salzen verschiedener Paare von Metallen versucht, auf die Abhandlung selbst verweisen; ebenso bezüglich einer anderen Mittheilung Lenfsen's (2), worin derselbe zu zeigen sucht, dafs die Farbenerscheinungen, welche die Glieder einer Triade zeigen, sei es im freien Zustande oder in ihren analogen Verbindungen mit Sauerstoff, complementär seien.

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 121; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 801. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIV, 177; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 156.

Atomgewichte der Elemente und Regelmäſsigkeiten in denselben.

Die Regelmäſsigkeiten, welche in den Atomgewichten der Elemente statthaben oder stattzuhaben scheinen, sind auch der Gegenstand einer ausführlichen Abhandlung von Dumas (1) gewesen. Um die Frage, inwiefern solche Regelmäſsigkeiten wirklich existiren, ihrer definitiven Lösung näher zu bringen, hat Dumas selbst die Atomgewichte mehrerer Elemente nochmals bestimmt. Die Einzelnheiten der Untersuchung in letzterer Beziehung liegen noch nicht vor, sondern nur die Angabe der Methoden im Allgemeinen und die Endergebnisse. Bezüglich der in den Zahlen für die Atomgewichte der Elemente sich zeigenden Regelmäſsigkeiten sind die Resultate von Dumas' Betrachtung im Wesentlichen folgende.

Er erörtert zuerst, inwiefern die Prout'sche Hypothese gegründet sei, daſs die Atomgewichte aller Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem Atomgewicht des Wasserstoffs seien. Er erinnert, daſs namentlich das Chlor und das Kupfer mit dieser Hypothese nicht in Einklang stehen. Er controllirte selbst das Atomgewicht des ersteren Körpers durch Bestimmung, wieviel Chlor von 1 Atomgewicht = 108 Th. (2) Silber aufgenommen werden, wenn dieses in Chlorgas erhitzt sich zu Chlorsilber umwandelt; es ergab sich Cl = 35,5. Das Atomgewicht des Kupfers fand er bei Versuchen, wo Kupferoxyd reducirt und wo Kupfer in Schwefelkupfer umgewandelt wurde, zwischen 31 und 32; doch erhielt er nicht so übereinstimmende Resultate, daſs daraus ein definitives Ergebniſs abzuleiten gewesen wäre. Dumas betrachtet das Prout'-

(1) Compt. rend. XLV, 709; Instit. 1857, 383, 420; Arch. ph. nat. (nouvelle période) I, 47; Ann. Ch. Pharm. CV, 74; Cimento VI, 392. — (2) Dumas betrachtet das Atomgewicht Ag = 108 als mit Sicherheit aus Marignac's Versuchen über die Zusammensetzung des salpeters. Silberoxyds hervorgehend, wenn O = 8 und N = 14 angenommen wird; die Richtigkeit von N = 14 habe sich ihm bei Versuchen bewährt, wo Ammoniak und Cyan verbrannt und die Mengen des gebildeten Wassers oder der Kohlensäure bestimmt wurden.

sche Gesetz als für fast sämmtliche Elemente gültig; namentlich bezüglich des Chlors schliefst er sich aber der von Marignac schon früher geäufserten Ansicht an, die Atomgewichte der Elemente könnten auch Multipla nach ganzen Zahlen von einer Zahl sein, die halb so grofs als das Atomgewicht des Wasserstoffs ist, und er glaubt, dafs auch das Atomgewicht des Kupfers, auf O = 8 bezogen, ein Multiplum von 0,5 sei. (Nach neueren Untersuchungen Marignac's, die im folgenden Jahresbericht zu besprechen sind, ist das Atomgewicht des Strontiums nahezu = 43,77, bestimmt gröfser als 43,5 und kleiner als 44,0, d. h. kein Multiplum von 0,5.)

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

Dumas wendet sich dann zur Erörterung der Frage, ob es Elemente gebe, deren Atomgewichte genau im Verhältnifs 1 : 2 stehen. Letzteres war u. a. für Molybdän und Wolfram angenommen worden, wo Mo = 46, W = 92 gesetzt wurde. Auf dem Wege, auf welchem R. Schneider (1), R. F. Marchand (2) und Borck (3) letzteres Atomgewicht übereinstimmend ermittelt hatten, durch Bestimmung des Metallgehalts der Wolframsäure durch Reduction derselben mittelst Wasserstoff, fand auch Dumas W = 92 (4), und auf demselben Wege, unter Anwendung von reiner Molybdänsäure die nach Wöhler's Verfahren (5) dargestellt war, Mo = 48. Bei Wolfram und Molybdän bestätigt sich also das bisher angenommene einfache Verhältnifs der Atomgewichte nicht. Bei anderen analogen Elementen kann aber ein solches allerdings stattfinden, wie z. B. bei Sauerstoff und Schwefel (durch Ermittelung, wieviel Schwefel von Ag = 108 Th. Silber bei der Verbrennung desselben in Schwefeldampf zu Schwefelsilber aufgenommen wird, fand Dumas das

(1) Jahresber. f. 1850, 302. — (2) Jahresber. f. 1850, 303. — (3) Jahresber. f. 1851, 344. — (4) Bezüglich der von ihm gefundenen Schwierigkeiten bei der Darstellung reiner Wolframsäure vgl. bei Wolfram. — (5) Jahresber. f. 1856, 374.

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

Atomgewicht S = 16 bestätigt); auch gleiche Atomgewichte können bei Elementen vorkommen (Dumas führt in dieser Beziehung Mangan und Chrom an, deren Atomgewicht = 26; das Atomgewicht Mn = 26 bestimmte er durch Reduction von künstlich dargestelltem Manganhyperoxyd zu Oxydul mittelst Wasserstoff). — Als Endresultat dieser Erörterungen spricht Dumas aus: in ihren Eigenschaften ähnliche Elemente können Atomgewichte haben, die in sehr einfachen Verhältnissen, 1 : 1 oder 1 : 2 z. B., stehen; aber es kann, und zwar bei ganz analogen Elementen, auch vorkommen, dafs solche einfache Verhältnisse nicht existiren, obgleich die die wahren Atomgewichte ausdrückenden Zahlen einem solchen Verhältnifs annähernd zu entsprechen scheinen.

Weiter behandelt Dumas die im Vorhergehenden so mehrfach erwähnten Triaden und bezüglich ihrer die Frage: ist bei drei derselben natürlichen Familie angehörenden Elementen das Atomgewicht des zwischenstehenden stets genau das arithmetische Mittel der Atomgewichte der beiden anderen Elemente? Er erinnert, dafs in mehreren Fällen (S, Se, Te; Ca, Sr, Ba; Li, Na, K) dieses nach den vorliegenden Atomgewichtsbestimmungen sehr annähernd mindestens der Fall ist. Dafs aber diese Regelmäfsigkeit in solchen Fällen, wo man sie häufig annahm, nicht stets genau statt hat, zeigt er an Chlor, Brom und Jod, wo die Atomgewichte Cl = 35,5, Br = 80 und J = 127 derselben keineswegs scharf entsprechen (die Atomgewichte Br = 80 und J = 127 bestätigte Dumas durch Versuche, in welchen ermittelt wurde, wieviel Chlorsilber aus reinem Bromsilber oder Jodsilber bei dem Erhitzen der letzteren in Chlorgas erhalten wird). Er warnt defshalb vor der allzu ausgedehnten Annahme von Triaden, für deren Glieder die Existenz jener Regelmäfsigkeit in den Atomgewichten geradezu vorausgesetzt wird; er spricht sich dahin aus, dafs bei drei sich zu Einer Familie gruppirenden Elementen das Atomgewicht des einen dem arithmetischen

Mittel der Atomgewichte der beiden anderen zwar genau gleich sein kann, dafs aber diese Beziehung auch fehlen kann, und zwar bei den die gröfste Analogie zeigenden Elementen.

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

Der nächste Abschnitt in Dumas' Abhandlung betrifft die Frage: zeigen die Atomgewichte der Elemente Etwas dem Entsprechendes, was unter den Atomgewichten der Glieder von Reihen analoger organischer Radicale statt hat? An die Betrachtung der Atomgewichte, welche den Gliedern der Reihe homologer Alkoholradicale C_nH_{n+1} zukommen, knüpft er die Bemerkung, dafs auch hier oft einfache Verhältnisse zwischen den Atomgewichten analoger Substanzen gemuthmafst werden könnten (das Atomgewicht von $C_{32}H_{33}$, 225, ist z. B. fast ganz genau das doppelte von dem von $C_{16}H_{17}$, 113, und allgemein hat ein Radical $C_{2n}H_{2n+1}$ nahezu ein doppelt so grofses Atomgewicht als C_nH_{n+1}), wenn nicht durch die genaue Kenntnifs der Formeln der Glieder dieser Reihe mit Bestimmtheit nachgewiesen wäre, dafs diese einfachen Verhältnisse nicht statt haben; er vergleicht solche Fälle dem, dafs Molybdän und Wolfram das Atomgewichtsverhältnifs 1 : 2 annähernd aber nicht genau zeigen. Eine jede Reihe homologer Substanzen hat einen unveränderlichen Ausgangspunkt (die Reihe der Radicale C_nH_{n+1} z. B. das Methyl) und die Atomgewichte der einzelnen Glieder differiren unter sich und von dem des Ausgangspunktes um Multipla derselben Zahl; die Atomgewichte der Glieder einer solchen Reihe sind ausgedrückt durch $a + x\,d$. Von dem Ammonium lassen sich durch Substitution des Wasserstoffs durch Radicale (und zwar auch durch andere als homologe), welche den Wasserstoff ersetzend das Atomgewicht um $d, d' \dots$ gröfser werden lassen, Substanzen ableiten, deren Reihe unveränderlich NH_4 als Ausgangspunkt hat, und für deren Glieder die Atomgewichte allgemein in der Formel $a + xd + yd' \dots$ enthalten sind. Wieder anders ist der allgemeine Ausdruck für die Atomgewichte solcher

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

Substanzen, welche sich ableiten nicht blofs durch Zuzählung verschiedener Multipla derselben Zahl, oder verschiedener Zahlen oder Multipla verschiedener Zahlen zu einem constanten Anfangsglied, sondern auch durch Vervielfältigung des Anfangsgliedes selbst. Die Atomgewichte der verschiedenen Verbindungen von Zinn und Aethyl [$Sn\,(C_4H_5)$, $Sn_2\,(C_4H_5)$, $Sn_2\,(C_4H_5)_3$, $Sn_4\,(C_4H_5)$, $Sn_4\,(C_4H_5)_3$, $Sn_4\,(C_4H_5)_5$] sind z. B. enthalten in dem allgemeinen Ausdruck $na + xd$.

Unter solche verschiedene Ausdrücke, und Dumas combinirt aus den beiden letzten noch den Ausdruck $na + xd + yd'$, lassen sich nun auch die Atomgewichte verschiedener Gruppen von Elementen zusammenfassen. — Unter den Ausdruck $a + xd$ stellen sich O = 8, S = 16, Se = 40 (nach Analysen, welche Dumas mit Chlorselen angestellt), Te = 64, wo a = 8 und d = 8 und defshalb auch die Atomgewichte dieser Gruppe durch na ausdrückbar sind; derselbe Ausdruck $a + xd$ ist anwendbar und d gleichfalls = 8 bei Mg = 12, Ca = 20, Sr = 44, Ba = 68; d = 16 = 2 . 8 bei Li = 7, Na = 23, K = 39. Es zeigt sich hier wiederholt für den Werth von d 8 oder das Doppelte davon; das Auftreten gleicher oder in einfachen Verhältnissen stehender Differenzen bei verschiedenen Paaren analoger Elemente bespricht Dumas noch für Ti = 25 u. Sn = 59 (1) und Cr = 26 u. U = 60 (Differenz in beiden Fällen = 34; bei N = 14 u. P = 31

(1) Dumas erhielt durch Oxydation des Zinns mittelst Salpetersäure und Wägen des in einem Glaskolben andauernd zum Rothglühen erhitzten Zinnoxyds Sn = 58,8, wie es Berzelius gefunden (Mulder fand 58; vgl. Jahresber. f. 1849, 277 f.), aber das so erhaltene Zinnoxyd gab im Platintiegel erhitzt noch etwas Wasser ab, und die dafür nöthige Correction erhöht das Atomgewicht des Zinns auf 59. Dumas bemerkt noch, dafs Ti, Sn, Ta eine Reihe mit der constanten Differenz 34 bilden, wenn Ta = 93 gesetzt wird. Diese Zahl ist die Hälfte des sonst, unter der Voraussetzung die Tantalsäure sei TaO_3, für das Tantal angenommenen Atomgewichts; nach Rose's neueren Untersuchungen (vgl. Jahresber. f. 1856, 367) ist, Tantalsäure als TaO_2 betrachtet, Ta = 68,8.

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

halb so grofs), und für Mo = 48 u. W = 92 und Cr = 26 u. V = 70 (Differenz in beiden Fällen = 44; das Atomgewicht des Vanads wurde bisher etwas kleiner angenommen; Dumas bemerkt noch, dafs Cr, Mo, V, W eine Reihe mit der constanten Differenz 22 bilden). — Dem Ausdruck $a + \mathrm{x}d + \mathrm{y}d'$ ordnen sich die Atomgewichte N = 14, P = 31, As = 75, Sb = 119, Bi = 108 unter, wenn man $a = 14$, $d = 17$, $d' = 44$ setzt; es ist N = a, P = $a + d$, As = $a + d + d'$, Sb = $a + d + 2d'$, Bi = $a + d + 4d'$. — Dem Ausdruck $\mathrm{n}a + \mathrm{x}d$ lassen sich unterordnen C = 6, B = 11 (von Dumas nach Deville's Analysen des Chlorbors und des Brombors angenommen), Si = 21 (wenn Kieselsäure = SiO_3; Dumas erhielt bei Analysen des Chlorsiliciums Si = 21 bis 21,2, betrachtet diese Zahlen aber als ein Maximum, da das Chlorsilicium nicht frei von Chlorkohlenoxyd zu erhalten war), Zr = 33 (wenn Zirkonerde = Zr_2O_3), wenn $a = 6$, $d = 5$, wo C = a, B = $a + d$, Si = $a + 3d$, Zr = $3a + 3d$. Unter denselben Ausdruck stellt sich zu Mg = 12, Ca = 20, Sr = 44, Ba = 68 noch Pb = 104, wenn $a = 12$ und $d = 8$, wo Mg = a, Ca = $a + d$, Sr = $a + 4d$, Ba = $a + 7d$, Pb = $2a + 10d$. — Unter den Ausdruck $\mathrm{n}a + \mathrm{x}d + \mathrm{y}d'$ endlich lassen sich die Atomgewichte Fl = 19 (welche Zahl Dumas durch Umwandlung von natürlich vorkommendem Fluorcalcium und von künstlich dargestelltem Fluorkalium und Fluornatrium in schwefels. Salze bestätigte), Cl = 35,5, Br = 80 und J = 127 bringen, wenn man $a = 19$, $d = 16{,}5$ und $d' = 28$ setzt; es ist Fl = a, Cl = $a + d$, Br = $a + 2d + d'$, J = $2a + 2d + 2d'$.

Dumas hebt noch besonders hervor, dafs in verschiedenen Reihen analoger Elemente die Differenzen der Atomgewichte sich als Multipla derselben Zahl ausweisen (wie denn in verschiedenen der oben genannten Reihen diese Differenzen Multipla von 8 sind), eben so, wie in verschiedenen Reihen homologer Radicale der organischen Chemie

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

die Differenzen Multipla derselben Zahl (von 14) sind. Er bekennt sich zu der Ansicht, dafs zwischen den Radicalen der organischen Chemie und denen der unorganischen, d. h. den Elementen, eine Art Uebereinstimmung in der Constitution zu bestehen scheine. Er erinnert noch daran, dafs, gleich wie das erste Glied einer Reihe homologer Radicale schon den Character zeigt, der sich in allen folgenden Gliedern wiederfindet, so auch in den von ihm zusammengestellten Reihen der Character des ersten Gliedes sich in den folgenden Gliedern wieder zeige (1). Er spricht als Schlufsfolgerung aus diesen Zusammenstellungen aus: dafs, wenn die Atomgewichte der zu einer und derselben natürlichen Familie gehörenden Elemente immer, nach Art der Atomgewichte der organischen Radicale, eine Reihe bilden, die Differenz je zweier Glieder zwar häufig eine constante ist, manchmal indessen für einzelne Glieder der Reihe eine andere wird, was die Einfachheit des zu Grunde liegenden Gesetzes verschleiert.

Dafs die Atomgewichte der Elemente sich in Gruppen oder Reihen ordnen lassen, deren Glieder Differenzen zeigen, welche durch dieselbe Zahl oder Multipla derselben ausgedrückt sind, war schon früher wahrgenommen worden. Solche Reihen hatte zuerst, und zwar bereits 1850, Pettenkofer (2) aufgestellt, damals auch schon das häufige Vorkommen der Differenzzahl 8 hervorgehoben, andere Reihen von Elementen mit anderen Differenzzahlen namhaft gemacht, und die Reihen von Elementen, deren Glieder constante Atomgewichtsdifferenzen oder solche, die Multipla dieser constanten Zahl sind, zeigen, mit den homo-

(1) Dumas' Reihen sind zum Theil solche, die aufser dem arithmetischen Zusammenhang, der für die Atomgewichte ihrer Glieder dargethan werden soll, wenig aufweisen, was jede derselben als eine natürliche Familie ähnlicher Elemente charakterisirte. Man kann z. B. kaum sagen, dafs Kohlenstoff, Bor, Silicium und Zirkonium eine solche Familie bilden, wenn man, wie es Dumas thut, diesen Elementen solche Atomgewichte beilegt, dafs die Kohlensäure CO_2, die Borsäure BO_3, die Kieselsäure SiO_3, die Zirkonerde Zr_2O_3 ist. — (2) Jahresber. f. 1851, 292.

logen Reihen organischer Radicale verglichen. Wir haben an diese Betrachtungsweise Pettenkofer's erinnert, als später Kremers (1), Gladstone (2) und Cooke (3) ähnliche Ansichten entwickelten. Pettenkofer (4) nahm von Dumas' Abhandlung Veranlassung, seine frühere Untersuchung nochmals zu publiciren und die Priorität für die Wahrnehmung zu reclamiren, dafs die Atomgewichte der Elemente, welche natürliche Familien oder Gruppen bilden, unter sich ähnliche Differenzen zeigen, wie die Atomgewichte der zu derselben natürlichen Gruppe gehörenden organischen Radicale, und für die Betrachtung, dafs die unorganischen Elemente vom Standpunkt der zusammengesetzten organischen Radicale aufgefafst werden können.

Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Von den Publicationen, welche die chemischen Wirkungen des Lichtes zum Gegenstande haben, besprechen wir hier, mit Uebergehung der ausschliefslich die Photographie betreffenden, folgende.

Bunsen und Roscoe haben die Resultate ihrer photochemischen Untersuchungen veröffentlicht (5).

Eine erste Abhandlung (6) hat die Mafsbestimmung der chemischen Wirkungen des Lichtes zum Gegenstand. — Zur Bestimmung solcher Wirkungen hatte Draper (7) 1843 sein Tithonometer construirt, einen Apparat, in welchem er eine Mischung von Chlor- und Wasserstoffgas nach

(1) Jahresber. f. 1852, 294. — (2) Jahresber. f. 1853, 312. — (3) Jahresber. f. 1854, 284. — (4) Ann. Ch. Pharm. CV, 187. — (5) Frühere hierauf bezügliche Mittheilungen beider Forscher vgl. im Jahresber. f. 1855, 173, f. 1856, 185. — (6) Pogg. Ann. C, 43; Phil. Trans. f. 1857, 355; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 130; Anzeige der Resultate Phil. Mag. [4] XIII, 521; Instit. 1857, 303; Arch. ph. nat. [nouvelle période] I, 145. — (7) Phil. Mag. [3] XXIII, 401; Berzelius' Jahresber. XXIV, 7.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

möglichst gleichen Volumen dem Lichte aussetzte, und aus der durch Bildung von Chlorwasserstoff und Absorption des letzteren eintretenden Volumverminderung auf die vom Lichte ausgeübte chemische Thätigkeit schlofs. Bunsen u. Roscoe besprechen zuerst, welche Fehlerquellen Draper's Apparat und Messungen ungenau sein lassen mufsten, und dann, auf welche Weise es ihnen gelang, in genauerer Weise mit Benutzung desselben Princips photochemische Bestimmungen auszuführen.

Was zunächst die Herstellung eines Gasgemenges aus genau gleichen Volumen Chlor- und Wasserstoffgas betrifft, welches Draper durch die Electrolyse vorgängig mit Chlorgas gesättigter Salzsäure darzustellen suchte, fanden Bunsen u. Roscoe, dafs auch bei der Electrolyse reiner Salzsäure von 1,148 sp. G. (1) nach einiger Zeit, wenn die Flüssigkeit sich gesättigt hat, Gas entwickelt wird, das, wie oft wiederholte genaue Analysen zeigten, Chlor und Wasserstoff genau nach gleichen Volumen enthält und von Sauerstoff und den Oxydationsstufen des Chlors, die bei der Electrolyse der Salzsäure durch secundäre Action möglicherweise entstehen könnten, vollkommen frei ist. Es

(1) Bunsen u. Roscoe lassen die Electrolyse dieser bei 1,148 sp. G. 30 pC. Chlorwasserstoff enthaltenden Salzsäure innerhalb eines mit Gasleitungsröhren versehenen Gefäfses vor sich gehen, unter Anwendung aus Kohle (solcher, wie sie zu galvanischen Elementen Verwendung findet, die durch Auskochen mit Königswasser und Glühen in Chlorgas gereinigt ist) bestehender Polenden. Die Kohleplatten sind mit Platindrähten verbunden, die, so weit sie in der Flüssigkeit sich befinden, in Glasröhren eingeschmolzen sind. Die Kohleplatten müssen ganz in die Flüssigkeit eingetaucht sein; in Berührung mit dem Gasgemenge bewirken sie, ähnlich dem Verhalten des Platinschwamms gegen Knallgas, Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff, so dafs Explosion erfolgen kann. Auch in der Salzsäure, die Chlor und Wasserstoff absorbirt enthält, geht an den Kohleplatten diese Vereinigung und Störung in dem Gleichgewicht der absorbirten Gase vor sich, wenn der electrische Strom unterbrochen ist, wefshalb Bunsen u. Roscoe auch dann, wenn die Communication zwischen dem Gasentwickelungsapparat und den

Chemische Wirkungen des Lichtes.

wurde noch festgestellt, dafs bei dem Aufbewahren eines solchen Gasgemenges im Dunkelen bei gewöhnlicher Temperatur die Menge des darin enthaltenen freien Chlors, wenn überhaupt, nur unerheblich abnimmt.

Der Apparat, welcher zur Darstellung eines so constant zusammengesetzten Gasgemenges diente, eben so wie der damit verbundene, dieses Gasgemenge der chemischen Einwirkung des Lichts auszusetzen und letztere zu messen, kann hier nicht in den Einzelnheiten beschrieben werden. Wir können nur anführen, welchen Bedingungen bei der Construction des ganzen Apparats genügt wurde, und welches im Allgemeinen die Anordnung desselben war. Die wesentlichsten zu erfüllenden Bedingungen waren: Stetige Entwicklung des reinen, aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff bestehenden Gasgemenges; Ausschlufs aller Caoutchouc- o. a. Verbindungen, die auf die Zusammensetzung des Gases einen ändernden Einflufs ausüben könnten; Gleichbleiben des Druckes, unter welchem die Gase in den verschiedenen Theilen des Apparats stehen; Herstellung des statischen Gleichgewichts zwischen dem absorbirten und dem nicht absorbirten Gase; Vorkehrung, dafs die gemessenen Volumverminderungen des Gasgemenges nur in dem Theil des Apparats, wo die zur Untersuchung gewählte Lichtquelle einwirken soll, statt haben und dafs namentlich die mit Chlor und Wasserstoff gesättigten Flüssigkeiten nicht der Einwirkung von Licht ausgesetzt sind; endlich Vermeidung, dafs Temperaturveränderung und namentlich strahlende Wärme von der Lichtquelle auf das Volum der Gase im Apparat einwirken kann. Der diesen Bedingun-

anderen Theilen des Apparates unterbrochen war, die Electrolyse der Salzsäure durch einen schwachen Strom fortdauern liefsen und das jetzt entwickelte Gasgemenge seitwärts ableiteten. Ist bei fortdauernder Zersetzung der Gehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoff von 30 auf etwa 23 pC. herabgesunken, so ist das nun sich entwickelnde Gasgemenge zu vergleichenden photometrischen Versuchen nicht mehr brauchbar, und die Säure mufs durch frische ersetzt werden.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

gen genügende, ganz aus Glas construirte Apparat bestand im Wesentlichen aus vier Theilen : *1)* dem Theil, wo das Gasgemenge aus Salzsäure entwickelt wurde; *2)* einem mit Wasser gefüllten Waschapparat; *3)* dem, von den vorhergehenden Theilen mittelst eines Glashahns absperrbaren Gefäfs, dem s. g. Insolationsgefäfs, in welchem die Einwirkung des Lichts auf das Gasgemenge statt hat, und das in seinem unteren, aufsen geschwärzten Theile etwas Wasser zur Absorption des sich bildenden Chlorwasserstoffs enthält; und *4)* einer horizontalen Röhre, in welche Sperrflüssigkeit eintritt, wenn in dem Insolationsgefäfse Chlorwasserstoff gebildet und absorbirt wird, so dafs eine Messung dieser Menge Chlorwasserstoff möglich ist.

Als Lichtquelle, deren chemische Wirkung untersucht wurde, wendeten Bunsen u. Roscoe das Licht an, welches von dem leuchtendsten Flammenmantel einer stets auf gleicher Höhe erhaltenen Leuchtgasflamme durch eine constante Oeffnung eines Schirmes hindurchging. Zwischen der Lichtquelle und dem Insolationsgefäfs war, aufser einer Convexlinse, eine durch parallele Spiegelplatten begrenzte Wasserschichte eingeschaltet, um die mit dem Licht ausgesendeten Wärmestrahlen zu absorbiren.

Bei Versuchen, wo das Gemenge aus gleichen Volumen Chlor- und Wasserstoffgas andauernd durch den Apparat geleitet und von Zeit zu Zeit bestimmt wurde, wie grofs die innerhalb einer gewissen Zeit unter dem Einflufs der constanten Lichtquelle in dem Insolationsgefäfse gebildete Menge Chlorwasserstoff war, ergab sich, dafs erst nach langer Zeit (als durch ein Insolationsgefäfs von etwa 7 CC. Inhalt, das 1,8 Grm. Wasser enthielt, mehr als 6000 CC. des Gasgemenges geströmt waren) die Wirkungen ihr Maximum erreichten und ganz constant wurden. Es scheint, dafs die den inneren Wandungen des Apparats adhärirende Luft, wie auch die in den Flüssigkeiten im Apparat enthaltene, durch dieses lang fortgesetzte Durchleiten des Gasgemenges erst vollständig ausgetrieben sein mufs,

Chemische Wirkungen des Lichtes.

und dafs schon eine Verunreinigung des Gasgemenges mit einer äufserst geringen Menge Luft die Wirkung, welche das Licht auf es hat, sehr bedeutend verringert. Die Empfindlichkeit des zuletzt den Apparat erfüllenden Gasgemenges für die Einwirkung des Lichts ist auch viel bedeutender, als bisher für dasselbe angenommen wurde; Explosionen mit solchem Gas gefüllter Glasgefäfse durch das bei dicht bewölktem Himmel vorhandene Licht oder selbst durch Dämmerungslicht wurden beobachtet. — Wenn das Maximum der Wirkung einmal erreicht ist, was 6- und mehrtägiges Durchleiten des Gasgemenges in Anspruch nehmen kann, ist der Apparat für lange Zeit fähig, vergleichbare Resultate zu liefern, und jeden Tag ist dann dafür nur ein kürzeres Durchleiten von Gas nothwendig.

Wird unter solchen Umständen das Gasgemenge dem wie oben angegeben von einer Leuchtgasflamme gelieferten Lichte im Insolationsgefäfs ausgesetzt, so geht zuerst die Bildung von Chlorwasserstoff und die mit der Absorption des letzteren verbundene Volumverminderung nur langsam vor sich; die Wirkung steigert sich allmälig und wird später constant, sofern dann die weitere Chlorwasserstoffbildung der Zeit der Lichteinwirkung proportional ist (die alsdann vom Apparat gelieferten Angaben sind allein als Mafs der chemischen Wirkungen brauchbar). Diese Erscheinung, welche Bunsen u. Roscoe als *photochemische Induction* bezeichnen, ist in der sogleich zu besprechenden folgenden Abhandlung ausführlicher erörtert. Andererseits hört, wenn nach constant gewordener Wirkung plötzlich die Einwirkung des Lichtes unterbrochen wird, die Wirkung scheinbar nicht sogleich auf, sondern es findet noch während kurzer Zeit eine Volumverminderung des in dem Insolationsgefäfse enthaltenen Gases statt. Bunsen u. Roscoe haben dargethan, dafs bei eintretender Verdunkelung sogleich die Vereinigung des Chlors mit Wasserstoff aufhört und letztere Volumverminderung lediglich auf der Abkühlung beruht, welche, wenn nach Abschlufs des Lichtes nicht

Chemische Wirkungen des Lichtes.

mehr Vereinigung von Chlor und Wasserstoff stattfindet, eintreten mufs; dafs andererseits die Wärmeentwicklung, welche diese Vereinigung begleitet, keinen bemerkbaren Einflufs auf die Verbindungsfähigkeit des Chlors und des Wasserstoffs ausübt, und mithin auch keinen auf die Vergleichbarkeit der durch den oben beschriebenen Apparat gelieferten Angaben, wenn sich einige Zeit nach Beginn der Wirkung die Wärmeentwicklung im Innern des Insolationsgefäfses und die Wärmeabgabe nach Aufsen ins Gleichgewicht gesetzt haben. Es wurde nämlich durch directe Versuche dargethan, dafs die Angaben des Apparats bei zwischen 18 und 26° liegenden, aber jedesmal constant gehaltenen Temperaturen innerhalb der Grenzen möglicher Beobachtungsfehler übereinstimmend sind.

Bunsen u. Roscoe haben noch die Beschreibung einer Vorrichtung gegeben, durch welche sich eine Gasflamme herstellen läfst, die eine möglichst unveränderliche Lichtquelle abgiebt. Sie haben dargelegt, wie die Angaben des oben beschriebenen Apparats, welche chemische Wirkung eine solche unveränderliche Lichtquelle ausübt, sich nach den zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuchen sehr genau übereinstimmend ergaben. Sie haben Versuche mitgetheilt, die damit, dafs die Wirkungen der chemischen Strahlen dem Quadrat der Entfernung der Lichtquelle umgekehrt proportional sind, übereinstimmen. Sie theilen endlich noch folgende Wahrnehmungen über die chemischen Strahlen, welche verschiedene Flammen entsenden, mit. Eine hellleuchtende Steinkohlengasflamme verdankt die chemisch wirkenden Strahlen, die sie ausschickt, vorzugsweise den in ihr suspendirten glühenden Kohletheilchen; sowie sie durch Mischen des Gases mit Luft weniger leuchtend gemacht wird, nehmen die chemischen Wirkungen, die sie ausübt, ab. Auch bei der Verbrennung des Kohlenoxydgases treten chemisch wirksame Strahlen auf; die Flamme dieses Gases ist viel wirksamer als die von Wasserstoff- oder von Sumpfgas. Die

Chemische Wirkungen des Lichtes.

aus einer an sich farblosen Flamme durch Chlorlithium, Chlorstrontium, Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorbaryum hervorgebrachten rothen, violetten, gelben oder grünen Flammen (1) zeigen keinen gröfseren chemischen Effect als die nicht leuchtende ungefärbte Flamme; die durch Chlorkupfer grün gefärbte Flamme und die fahle Flamme, welche das Chlorantimon liefert, sind hingegen reicher an chemischen Strahlen, als eine leuchtende Steinkohlengasflamme.

Eine zweite Abhandlung von Bunsen u. Roscoe (2) erörtert die Erscheinungen der photochemischen Induction. Von der Ansicht ausgehend, dafs die Verwandtschaft zweier Körper etwas Unveränderliches sei, und dafs die s. g. verschiedenen Wirkungen der Verwandtschaft bei denselben Körpern unter verschiedenen Umständen nur auf dem ungleich grofsen Widerstand beruhen, der sich hier gegen die Verbindung der Körper geltend macht und zu überwinden ist oder wäre : nennen sie den Act, durch welchen der Verbindungswiderstand verringert und mithin der Zustand einer gröfseren Verbindungsfähigkeit herbeigeführt wird, *chemische Induction*, und unterscheiden je nach den Kräften, welche die Beseitigung jenes Widerstands bewirken, photochemische, thermochemische, electrochemische, idiochemische (durch chemische Einflüsse allein bewirkte) u. a. Induction. Die bezüglich der photochemischen Induction von ihnen erlangten Resultate sind folgende :

Die schon von Draper gemachte Wahrnehmung, dafs die Wirkungen des Lichtes auf ein Gemenge von Chlor-

(1) Bunsen stellt gleichmäfsig gefärbte grofse Flammen in der Art her, dafs er auf einen Gasbrenner, der eine durch Mischen des Gases mit Luft im richtigen Verhältnifs fast farblose Flamme liefert, Cylinder aus gereinigter poröser Kohle (solcher, wie sie zu galvanischen Batterieen gebraucht wird) aufsetzt, die mit einer concentrirten Lösung des flammenfärbenden Salzes getränkt sind. — (2) Pogg. Ann. C, 481; Phil. Trans. f. 1857, 381; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 188; Anzeige der Resultate Phil. Mag. [4] XIV, 220; Instit. 1858, 70; Arch. ph. nat. [nouvelle période] I, 149; Cimento VI, 212.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

und Wasserstoffgas nicht augenblicklich, sondern erst nach einiger Zeit eintreten, wurde bestätigt, nicht aber Draper's Erklärung, dafs das Chlor durch die Einwirkung des Lichtes vorher in einen activeren Zustand übergeführt werde. Zunächst zeigten verschiedene Versuche, dafs die Zeitdauer, bis zu welcher die ersten Spuren der photochemischen Induction bemerkbar zu werden und bis zu welcher das Maximum derselben (von wo an die Wirkungen bei gleicher Bestrahlung constant werden) eintritt, je nach den Umständen sehr verschieden ist. Namentlich übt die Masse des insolirten Gases einen bedeutenden Einflufs aus; die photochemische Induction wird, unter sonst gleichen Umständen, um so mehr verzögert, je dicker die durchstrahlte Gasschichte ist. Versuche, welche mit Lichtquellen von verschiedener Lichtstärke ausgeführt wurden, zeigten, dafs die Zeit der Bestrahlung, welche erforderlich ist um die ersten Wirkungen der photochemischen Induction hervorzubringen, mit wachsender Lichtstärke abnimmt, und zwar in einem gröfseren Verhältnifs als der Zunahme der Lichtstärke entspricht; und dafs die Zeit, welche vom Beginne der Induction bis zur Maximumwirkung verfliefst, mit wachsender Lichtstärke ebenfalls abnimmt, und zwar in einem viel geringeren Verhältnifs als der Zunahme der Lichtstärke entspricht. Während der Zeit, wo die photochemische Induction überhaupt zunimmt, schreitet die Zunahme in einem allmälig wachsenden Verhältnifs fort, erreicht sie ein Maximum, und wird sie dann wieder allmälig langsamer. Versuche, die zur Entscheidung der Frage angestellt wurden, ob der Zustand erhöhter Verbindungsfähigkeit, in welchen das aus gleichen Volumen Chlor- und Wasserstoffgas bestehende Gasgemenge durch Einwirkung von Licht versetzt wird, ein bleibender oder ein nur auf die Dauer der Lichtwirkung beschränkter ist, ergaben : Der unter dem Einflusse der Lichtbestrahlung aufgehobene Verbindungswiderstand stellt sich sehr bald im Dunkeln wieder her; mag die Induction

Chemische Wirkungen des Lichtes.

durch Verdunkelung völlig oder theilweise aufgehoben sein, immer stellt sie sich nach demselben Gesetz wieder her, insofern das Anwachsen derselben nach aufgehobener Verdunkelung mit wachsender Beschleunigung erfolgt, bis ein Maximum der Zunahme erreicht ist, von welchem aus diese wieder verzögert wird.

Der Widerstand, welcher in einem Gemenge von Chlor- und Wasserstoffgas nach gleichen Volumen derselben gegen die Vereinigung beider Körper thätig ist und bei der photochemischen Induction geschwächt und überwunden wird, kann durch Beimengung kleiner Mengen anderer Gase zu dem nach jenem Verhältnifs zusammengesetzten Gasgemenge sehr erheblich verstärkt werden. Das Maximum der photochemischen Induction des normalen Gasgemenges sinkt z. B. durch die Gegenwart von $^{3}/_{1000}$ Wasserstoff von 100 auf 37,8 herab, und zwar beruht diese Schwächung der Verbindungsfähigkeit nicht auf der durch den Wasserstoffzusatz bedingten Verdünnung, sondern auf einer von dem Wasserstoff ausgehenden katalytischen Wirkung. Eine noch viel gröfsere Schwächung, als durch Wasserstoff, erleidet die Verbindungsfähigkeit von Chlor und Wasserstoff durch Zutritt von Sauerstoff zu dem normalen Gasgemenge, und zwar in einem solchen Mafse, dafs das Inductionsmaximum durch einen $^{5}/_{1000}$ betragenden Sauerstoffzusatz von 100 auf 9,7, und durch einen Sauerstoffzusatz von $^{13}/_{1000}$ von 100 auf 2,7 herabsinkt; die Versuche, welche dies ergaben, liefsen zugleich erkennen, dafs das unter dem katalytischen Einflusse des Sauerstoffs verringerte Inductionsmaximum durch Bestrahlung in kürzerer Zeit erreicht wird, als das gröfsere Inductionsmaximum des normalen Gases. Chlor übt einen viel geringeren katalytischen Einflufs auf die photochemische Induction aus, als Wasserstoff oder Sauerstoff; das Inductionsmaximum wird durch $^{10}/_{1000}$ Chlor von 100 auf 60,2, durch $^{75}/_{1000}$ von 100 auf 50,3, durch $^{180}/_{1000}$ von 100 auf 41,2 vermindert. Chlorwasserstoff endlich, in der Menge von $^{1,3}/_{1000}$

Chemische Wirkungen des Lichtes.

dem normalen Gasgemenge beigemischt, übt keinen bemerkbaren Einfluſs auf die Induction aus. Noch nicht dem Licht ausgesetzt gewesenes, aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff bestehendes Gas wirkt auf solches, in welchem bereits die photochemische Induction eingeleitet ist, wie ein substantiell verschiedener Körper; ein Zusatz von $^{6}/_{1000}$ des ersteren zu dem letzteren kann die Induction von 100 auf 55,5 herabbringen.

Weitere Versuche ergaben, daſs der Verbindungswiderstand des noch nicht völlig von Luft befreiten Gasgemenges von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff abnimmt, wenn dasselbe im Dunkeln sich selbst überlassen wird; daſs diese freiwillig im Dunkeln eintretende Abnahme in dem Maſse geringer wird, als die Reinheit des Gases bei fortgesetztem Durchleiten von Gas durch den Apparat zunimmt; daſs diese Abnahme des Verbindungswiderstandes noch statt hat, wenn das Gas so rein geworden ist, daſs bei dessen fortgesetztem Durchleiten durch das Insolationsgefäſs schon keine Vermehrung des Inductionsmaximums mehr bemerkbar ist. Das vollkommen chemisch reine Gasgemenge aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff verhält sich von einem auch nur eine verschwindend kleine Verunreinigung enthaltenden in so fern verschieden, als ersteres im Dunkeln sich selbst überlassen seinen Verbindungswiderstand nicht ändert, letzteres aber eine allmälige Verringerung desselben erleidet.

Bunsen u. Roscoe fanden es nicht zulässig, eine Erklärung der Erscheinungen der photochemischen Induction in der Annahme zu suchen, daſs das Chlor, oder auch der Wasserstoff, durch die Einwirkung von Licht einen höheren Grad von Verbindungsfähigkeit dauernd erlange (1). Die

(1) Draper (Phil. Mag. [3] XXIII, 388, XXV, 1, XXVII, 327; Berzelius' Jahresber. XXIV, 57, XXV, 68, XXVI, 136) hatte aus seinen Versuchen geschlossen, das Chlor erlange durch die Bestrahlung mit Sonnenlicht dauernd die Eigenschaft, sich dann auch im Dunkeln

Unzulässigkeit dieser Erklärungsweise folgern sie aus Versuchen, wo sie das Chlor und den Wasserstoff sich getrennt entwickeln liefsen und jedes dieser Gase durch eine lange Glasröhre leiteten, in welcher es der Einwirkung von diffusem und von directem Sonnenlicht ausgesetzt werden konnte. Die Gase wurden abwechselnd dem Licht ausgesetzt und im Dunkeln gehalten, nachher zusammentreten gelassen und an dem Gemenge die photochemische Wirkung einer Gasflamme untersucht. Es zeigte sich in der Dauer der Induction kein Einflufs der von den Gasen einzeln erlittenen Bestrahlung durch Licht. Bunsen u. Roscoe sind hiernach der Ansicht, dafs das Licht nicht dem Chlor für sich oder dem Wasserstoff für sich andere Eigenschaften giebt, sondern dafs die in einem Gemenge beider Gase hervorgebrachten Wirkungen auf photochemischen Einflüssen beruhen müssen, welche sich lediglich auf die in Thätigkeit begriffene Anziehung chemisch wirkender Molecule erstrecken.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Bunsen u. Roscoe haben, wie die photochemischen Wirkungen bei gleichbleibender Lichtstärke mit der Zeit zunehmen, durch Curven dargestellt. Alle diese Curven zeigen ein Maximum in der Wirkungs*zunahme*, das sich durch einen Wendepunkt an der Curve zu erkennen giebt. Um zu entscheiden, ob diese Eigenschaft der Inductions-

mit Wasserstoff zu verbinden. Dafür, dafs das vom Sonnenlicht bestrahlt gewesene Chlor andere Eigenschaften habe, als das im Dunkeln bereitete, fanden auch Favre u. Silbermann (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 221; f. 1853, 21) insofern Bestätigung, als bei der Einwirkung des ersteren auf andere Körper mehr Wärme frei werde, als bei der des letzteren. Draper selbst (Phil. Mag. [4] XIV, 321) beharrt bei seinen früheren Schlufsfolgerungen und ist der Ansicht, bei Bunsen's u. Roscoe's Versuchen habe das Sonnenlicht nicht lange genug auf das Chlor eingewirkt, oder das Licht sei nicht intensiv genug gewesen. Roscoe (Phil. Mag. [4] XIV, 504; Dingl. pol. J. CXLVII, 127) bestreitet die Richtigkeit von Draper's Bemerkungen, und dafs überhaupt Draper's frühere Versuche richtige Resultate haben geben können.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

curven in der Wirkungsweise der chemischen Kräfte überhaupt ihren Grund hat, oder ob der Einflufs des Lichtes dabei eine besondere Rolle spielt, stellten sie noch einige Versuche über idiochemische Induction an, d. h. über die Zunahme der Verbindungsfähigkeit bei Reactionen, die, ohne Mitwirkung von Licht, Wärme o. a., ausschliefslich unter dem Einflusse chemischer Kräfte vor sich gehen. Zu diesen Versuchen diente eine sehr verdünnte wässerige, mit Weinsäure versetzte Bromlösung, die bei einer und derselben Temperatur im Dunkeln sich selbst überlassen eine sehr langsame Umwandlung, unter Uebergang des Broms in Bromwasserstoff, erleidet. Die Bestimmung des Gehalts der Flüssigkeit an Brom zu verschiedenen Zeiten und die darauf gegründete graphische Darstellung der Zunahme der Bromwasserstoffbildung ergab auch hier Curven mit einem Wendepunkt, so dafs also auch bei der idiochemischen Induction, wie bei der photochemischen, es eine Phase geben kann, wo die *Zunahme* der Wirkung ein Maximum erreicht, und der Eintritt eines solchen Maximums scheint allgemein in der Wirkungsweise der Verwandtschaftskräfte zu liegen (1).

Bunsen und Roscoe besprechen endlich noch, wie die bezüglich der photochemischen Induction erkannten

(1) Nach demselben Verfahren stellte A. Baeyer (Ann. Ch. Pharm. CIII, 178) Versuche an über die Aenderung in der Intensität der Einwirkung, welche in einer Lösung von Brom und Milchzucker statt hat. Hier zeigte sich keine Induction; im Anfang war die Bildung von Bromwasserstoff am raschesten vorschreitend, und erst nach einigen Stunden nahm die Wirkung den langsam abnehmenden Verlauf, der bei den obigen Versuchen mit der Weinsäure nach der Erreichung des Maximums eingetreten war. Baeyer betrachtet dies Resultat als durch den katalytischen Einflufs der sich bildenden Zersetzungsproducte bedingt, und um diesen Einflufs während der Dauer der Beobachtungen annähernd constant zu haben, setzte er der Lösung von Brom und Milchzucker sogleich eine bedeutende Menge von Bromwasserstoffsäure und umgewandeltem Milchzucker zu; nun fand in der That, wie bei der Weinsäure, eine zu einem Maximum wachsende und dann abnehmende Zunahme der Einwirkung statt.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Resultate Manches, was bei den Untersuchungen über die chemische Wirkung des Lichtes und namentlich bei den photographischen Erfahrungen sich ergeben hat, erklären. Sie erinnern in dieser Beziehung namentlich daran, dafs E. Becquerel die Existenz von Lichtstrahlen angenommen hatte, welche eine chemische Wirkung nicht einleiten, sondern nur eine bereits eingeleitete fortsetzen können. Sie erörtern, dafs sich die Thatsachen, welche zu dieser Annahme führten, auch ohne diese nach den Gesetzen der photochemischen Induction erklären lassen.

In einer dritten Abhandlung (1) untersuchen Bunsen u. Roscoe die optische und chemische Extinction der Lichtstrahlen. Es handelt sich um die Entscheidung der Frage, ob bei dem Acte der photochemischen Verbindung eine Arbeit geleistet werde, für welche eine äquivalente Menge Licht verschwindet, oder ob es sich dabei gleichsam nur um eine Auslösung handele, welche durch die chemischen Strahlen ohne merklichen Lichtverbrauch vermittelt wird. Bunsen u. Roscoe untersuchen, um dieses Problem zu lösen, zunächst die Erscheinungen, welche an der Grenze und im Innern eines von chemisch wirksamen Lichtbestandtheilen durchstrahlten Mediums stattfinden. Versuche, bei welchen die chemische Wirkung der von einer constanten Lichtquelle ausgehenden Strahlen vor und nach ihrem Durchgang durch einen mit trockenem Chlorgas gefüllten, durch parallele Glasplatten verschlossenen Cylinder gemessen wurde und das Verhältnifs beider Wirkungen für (im Verhältnifs 1 zu 1,9) verschiedene Lichtstärken gleich gefunden wurde, wiesen nach, dafs die chemisch wirkenden Strahlen ihrer Intensität proportional absorbirt werden. Wir müssen bezüglich der hieran geknüpften Entwickelungen, nach welchem Gesetz die optische und chemische Extinction der Lichtstrahlen in durchsichtigen

(1) Pogg. Ann. CI, 235; Phil. Trans. f. 1857, 601; Anzeige der Resultate Phil. Mag. [4] XV, 230; Arch. ph. nat. [nouvelle période] I, 152.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Medien stattfindet, auf die Abhandlung selbst verweisen. Nur wenige Resultate, die sich kürzer wiedergeben lassen, können wir hier noch anführen. In Wasserschichten bis zu 80^{mm} Dicke findet keine irgend erhebliche Schwächung durchgehender chemischer Strahlen von der Art, wie sie für diese Untersuchungen benutzt wurden, statt. Bei Versuchen mit gefärbtem Wasser ergab sich, dafs sich bei den chemischen Strahlen die absorbirte Lichtmenge proportional mit der Dichtigkeit der färbenden Substanz ändert. Bei dem Durchgang des Lichtes durch ein Gemenge gleicher Volume Chlor und Wasserstoff (Gemenge A), wobei Chlorwasserstoff gebildet wird, findet eine stärkere Extinction von Lichtstrahlen statt, als bei dem Durchgang durch Chlor, welches durch Mengung mit einem indifferenten farblosen Gas auf denselben Grad der Verdünnung gebracht ist (Gemenge B); für die bei der photochemischen Verbindung von Chlor und Wasserstoff geleistete Arbeit geht also eine äquivalente Menge Licht verloren (chemische Extinction, im Gegensatz zur optischen, bei welcher keine chemische Arbeit geleistet wird). In dem Gemenge A, bei 0^{0} und unter 760^{mm} Druck, müfste Steinkohlengaslicht einen Weg von 234^{mm} zurücklegen, um durch optische und chemische Extinction bis auf $^1/_{10}$ geschwächt zu werden; in dem Gemenge B einen Weg von 346^{mm}, um durch optische Extinction dieselbe Schwächung bis auf $^1/_{10}$ zu erleiden. Chemische Strahlen, die von verschiedenen Lichtquellen ausgehen, erleiden in demselben Medium eine sehr verschiedene optische und chemische Extinction. Die Wegelängen, welche das Licht im Chlorgas von 0^{0} und unter 760^{mm} Druck durchlaufen mufs, damit es durch optische Extinction bis auf $^1/_{10}$ seiner ursprünglichen Stärke ausgelöscht werde, sind nach Bunsen's u. Roscoe's Versuchen bei Steinkohlengaslicht 173^{mm}, bei Morgens vom Zenith reflectirtem Himmelslicht 46^{mm}, bei Nachmittags vom Zenith reflectirtem Himmelslicht 20^{mm}; die Wegelängen, welche das Licht im normalen Gemenge von Chlor- und

Wasserstoffgas unter denselben Umständen, aber unter der Voraussetzung, dafs keine optische Extinction stattfände, zurücklegen müfste, um durch die geleistete chemische Arbeit bis auf $^1/_{10}$ seiner ursprünglichen Stärke ausgelöscht zu werden, betrügen bei Steinkohlengaslicht 723^{mm}, bei Morgenlicht vom Zenith des wolkenlosen Himmels 377^{mm}.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Draper (1) hat als Hülfsmittel, die chemische Wirkung des Lichtes in solchen Fällen zu messen, wo es auf gröfste Empfindlichkeit nicht ankömmt, eine wässerige Lösung von oxals. Eisenoxyd empfohlen. Die goldgelbe Lösung erleidet im Dunkeln aufbewahrt keine Veränderung; bei Einwirkung von Licht wird sie unter Freiwerden von Kohlensäure und Ausscheidung von oxals. Eisenoxydul zersetzt. Für vergleichbare Messungen müfste bei constanter Temperatur operirt werden, da die Lösung je nach der Temperatur verschiedene (bei 0° smaragdgrüne, bei 100° braungelbe) Färbung zeigt und danach auch verschiedenes Absorptionsvermögen für die chemischen Strahlen hat. Die Gröfse der Einwirkung und Zersetzung könne durch Gewichts- oder Volumbestimmung der entwickelten Kohlensäure (mit Zurechnung der noch in der Flüssigkeit absorbirten), oder, doch weniger sicher, durch Bestimmung der Menge Gold, welche die Flüssigkeit aus Goldchlorid reducirt, ermittelt werden. Im Dunkeln bereitete und aufbewahrte Lösung wirke auf Goldchlorid nicht ein, der Einwirkung des Lichtes ausgesetzte in dem Mafse, als solche Einwirkung stattfand.

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber vgl. den Bericht über unorganische Chemie.

Chemische Wirkungen der Electricität; Electrolyse.

Von den Untersuchungen aus dem Gebiet der Electricitätslehre, welche den Zusammenhang zwischen electrischen und chemischen Erscheinungen und specieller die

(1) Phil. Mag. [4] XIV, 161; Dingl. pol. J. CXLVI, 29; J. pr. Chem. LXXII, 376; Arch. ph. nat. XXXVI, 258.

Electrolyse. chemischen Wirkungen der Electricität behandeln, können wir hier nur derjenigen erwähnen, deren Resultate entweder mit wichtigen Fragen der theoretischen Chemie in näherem Zusammenhang stehen, oder durch welche solche Umwandlungen der Körper, die für die chemische Kenntnifs der letzteren erheblich sind, aufgefunden wurden.

Darüber, welche ungeheueren Kräfte bei einer chemischen Scheidung, wie sie von der Electrolyse leicht hervorgebracht wird, in Wirksamkeit treten, giebt die schon im vorjährigen Berichte (1) angezeigte Untersuchung von W. Weber und R. Kohlrausch über die Zurückführung der Stromintensitätsmessungen auf mechanisches Mafs bestimmtere Kenntnifs. Es führten die Resultate dieser Forschung in der Anwendung auf Electrolyse zu dem Ergebnifs: Wären alle Theilchen Wasserstoff in 1 Milligramm Wasser einer 1 Millimeter langen Säule an einen Faden geknüpft, und an einen anderen Faden alle Theilchen Sauerstoff, so müfsten beide Fäden in entgegengesetzten Richtungen jeder mit dem Gewichte von 147830 Kilogramm oder etwa 2956 Centnern gespannt werden, um eine Zersetzung des Wassers mit solcher Geschwindigkeit hervorzubringen, nach welcher 1 Milligramm Wasser in der Secunde zerlegt werden würde. Die Spannung bleibt dieselbe für Säulen von verschiedenem Querschnitt, wächst aber proportional mit der Länge der Säule und ebenso proportional der Stromintensität, d. h. der Geschwindigkeit der electrolytischen Scheidung. Dafs die Bestandtheile des Wassers hierbei nicht mit beschleunigter, sondern mit gleichbleibender Geschwindigkeit bewegt werden, nöthigt zu der Annahme, dafs der Zerlegung des Wassers eine Kraft entgegen wirkt, welche mit der Geschwindigkeit der Zerlegung wächst. Es liegt nahe, den Grund dieser Widerstandskraft in den chemischen Affinitätskräften zu suchen;

(1) Jahresber. f. 1856, 224; im Ausz. auch Sill. Am. J. [2] XXIII, 480; Instit. 1857, 226.

doch steht der Begriff der chemischen Affinität noch zu unbestimmt da, um daraus entnehmen zu können, wie die aus dieser Affinität hervorgehenden Kräfte mit der Geschwindigkeit der Scheidung wachsen.

Electrolyse.

Die schon früher (1) angezeigten electrolytischen Untersuchungen von Magnus liegen jetzt vollständig veröffentlicht vor (2); wir theilen hier die hauptsächlichsten Resultate mit.

Bekanntlich ist aus Versuchen, welche Daniell allein und gemeinschaftlich mit Miller angestellt hat, als Resultat hervorgegangen, dafs, wenn bei der Zersetzung eines in Wasser gelösten s. g. Sauerstoffsalzes Basis und Säure frei werden, zugleich auch Wasser zersetzt wird, sofern neben der Basis Wasserstoff, neben der Säure Sauerstoff auftritt; ein Strom, welcher HO zu H und O oder PbCl zu Pb und Cl zerlegt, läfst nach diesen Versuchen bei der Zersetzung von NaO, SO_3 neben NaO und SO_3 auch H und O frei werden. Diese Erfahrung, dafs ein Strom, welcher 1 Aeq. Wasser oder Chlorblei zerlegt, neben 1 Aeq. schwefels. Natron zugleich auch 1 Aeq. Wasser zersetzt, steht mit dem Faraday'schen Gesetz in Widerspruch, wonach von binären, gleiche Aeq. der Bestandtheile enthaltenden Verbindungen gleiche Aequivalente durch den Strom zersetzt werden. Dafür, dafs neben 1 Aeq. eines Sauerstoffsalzes auch noch 1 Aeq. Wasser Zersetzung erleidet, war eine Erklärung möglich, wenn man die Zersetzung des Wassers als secundäre betrachtete, dadurch veranlafst, dafs das s. g. schwefels. Natron, welches richtiger als ein Haloïdsalz mit zusammengesetztem salzbildendem Radical, als Na (SO_4) zu betrachten sei, einfach in Na und SO_4 zerlegt werde, wo das Natrium an dem negativen Polende ausgeschieden sogleich

(1) Jahresber. f. 1856, 289. — (2) Pogg. Ann. CII, 1; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LII, 345; Arch. ph. nat. XXXVI, 350; Cimento VII, 56; Anzeige der Resultate Chem. Centr. 1857, 954.

Electrolyse. unter Wasserstoffentwickelung zu Natron werde, während die Atomgruppe SO_4 an dem positiven Polende ausgeschieden zu SO_3 und O zerfalle. In der That war einerseits die electrolytische Zersetzung der sauerstoffhaltigen Salze in wässeriger Lösung, die s. g. doppelte Zersetzung die dabei stattfindet, mehrfach als zu Gunsten der Ansicht, diese Salze seien den Haloïdsalzen analog zusammengesetzt, sprechend betrachtet worden, und andererseits hatten die meisten unter denen, welche die Electrolyse der Salze zum Gegenstand ihrer Forschung machten, dieser schon von Daniell angenommenen Ansicht sich angeschlossen, nach welcher sich auch die Zerlegung der Metallsalze, bei welcher Metall am negativen Polende und Säure nebst Sauerstoff am negativen Polende abgeschieden werden, einfach erklärt (s. g. schwefels. Kupferoxyd Cu (SO_4) wird zu Cu und SO_4 zerlegt, letzteres zerfällt da, wo es sich ausscheidet, zu SO_3 und O).

Magnus kommt nun zu dem Resultate, die Annahme dieser Ansicht sei für die Erklärung, wie s. g. Sauerstoffsalze in wässeriger Lösung zersetzt werden, nicht nöthig; diese Ansicht sei sogar dadurch widerlegt, dafs sich an dem positiven Polende niemals solche Verbindungen, wie sie dieser Ansicht gemäfs als zusammengesetzte salzbildende Substanzen anzunehmen wären (SO_4 aus schwefels., NO_6 aus salpeters. Salzen), abscheiden. Nach seinen Versuchen, bei welchen schwefels. Kupferoxyd in der Art electrolytisch zersetzt wurde, dafs zwischen die Polenden eine die Salzlösung in zwei Theile trennende poröse Scheidewand eingeschaltet war, zeigte sich zwar an dem positiven Polende stets ein dem abgeschiedenen Metall entsprechendes volles Aeq. Sauerstoff, allein von der Säure fand sich hier nur ein Theil, oft nur 60 pC., während der übrige Theil in dem das negative Polende enthaltenden Flüssigkeitstheile gefunden wurde. Auch hiernach betrachtet Magnus die oben erwähnte Erklärung als unhaltbar, da nach ihr ein

ganzes Aeq. Schwefelsäure am positiven Polende hätte frei vorhanden sein müssen.

Electrolyse.

Die Untersuchungen Magnus', eine haltbarere Erklärung für die electrolytische Zersetzung der Sauerstoffsalze zu geben, führten ihn zu folgenden, die Electrolyse überhaupt betreffenden Resultaten, die wir hier mit seinen Worten mittheilen. Sind mehrere Salze in derselben Flüssigkeit vorhanden, so zersetzt der Strom bei einer gewissen Intensität nur Eins derselben; ebenso wird, wenn ein Salz gelöst in Wasser zur Electrolyse angewandt wird, bei einer gewissen Stromstärke nur das Salz, aber nicht das Wasser zersetzt; es giebt daher für jeden zusammengesetzten Electrolyten eine Intensitätsgrenze, bei welcher nur der eine seiner Bestandtheile zersetzt wird. Bei Anwendung von Strömen, deren Intensität geringer ist als die Grenze, geht die ganze Menge der Electricität nur an die Substanz über, auf welche sich dieselbe bezieht, und diese Substanz wird allein zersetzt; die Grenze selbst entspricht daher dem Maximum von Electricität, welches an diese Substanz übergehen kann, oder dem Maximum dieser Substanz, das bei unverändertem Electrolyten und unveränderten Electroden in einer gegebenen Zeit zersetzt werden kann. Diese Grenze ist abhängig von der Gröfse der Electroden, von der Zersetzbarkeit der verschiedenen Bestandtheile des Electrolyten, von dem Verhältnifs, in welchem sich diese in ihm vorfinden. Da bei Anwendung derselben Intensität die Electroden einander näher oder ferner sein können, so ist auch das Maximum der besser leitenden Substanz, das durch denselben Strom und dieselben Electroden zersetzt wird, dasselbe, die Electroden mögen einander näher oder ferner sein. Die Intensitätsgrenze ist der Gröfse der Electroden proportional, vorausgesetzt dafs der Querschnitt des Electrolyten gleich den Electroden ist; diese Proportionalität gilt aber nur, so lange die Zusammensetzung des Electrolyten ungeändert bleibt. Die Leitung der Electricität durch einen Electrolyten und die dabei stattfindende

Electrolyse. Zersetzung lassen sich auf die Vertheilung der Electricität auf isolirten Leitern zurückführen. Dadurch läfst sich die von Daniell erhobene Schwierigkeit der s. g. doppelten Zersetzung beseitigen. Es bedarf derselben Kraft, um eine einfache Substanz aus einer (einfacheren) binären Verbindung auszuscheiden, die nöthig ist, um sie aus einer zusammengesetzteren salzartigen Verbindung zu trennen. Ebenso ist dieselbe Kraft erforderlich, um dieselbe Menge von Chlor aus den Chlorüren wie aus den Chloriden von Zinn und Kupfer abzuscheiden, aber man erhält dabei aus den Chlorüren doppelt so viel Metall als man durch denselben Strom aus den Chloriden erhält. Auch ist dieselbe Kraft erforderlich, um aus einer Auflösung von Jodsäure und aus verdünnter Schwefelsäure, die in getrennten Gefäfsen zersetzt werden, gleiche Mengen von Sauerstoff zu erhalten; dabei wird aber für 1 Aeq. Wasserstoff, das aus der letzteren ausgeschieden wird, nur $^1/_5$ Aeq. Jod erhalten. Das Faraday'sche Gesetz ist in seiner vollsten Ausdehnung anwendbar, indem auch aus zusammengesetzteren salzartigen Verbindungen stets äquivalente Mengen ausgeschieden werden; doch sind die galvanischen Aequivalente nicht dieselben wie die chemischen (1). Die Salztheile

(1) Magnus stellt folgende Reihen chemischer Aequivalente und galvanischer Aequivalente beispielsweise neben einander :

Chem. Aeq. :	HO	JO_5	CuCl	Cu_2Cl	$SnCl_2$	SnCl
Galv. Aeq. :	HO	$J_{\frac{1}{5}}O$	CuCl	Cu_2Cl	$Sn_{\frac{1}{2}}Cl$	SnCl.

Wir führen hier noch an, dafs auch V. Duprè in einer Untersuchung über die electrolytische Untersuchung der Salze (Arch. ph. nat. XXXV, 98; Cimento VI, 192) es bestätigt gefunden hat, dafs derselbe Strom aus Kupferchlorürlösung (ammoniakalischer, vor Luftzutritt geschützter und mit metallischem Kupfer in Berührung befindlicher) doppelt so viel Kupfer abscheidet als aus einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd. Bei der Electrolyse der ammoniakalischen Lösungen von gewöhnlich-phosphors., pyrophosphors. und metaphosphors. Silberoxyd fand Duprè, dafs derselbe Strom aus allen diesen Salzen dieselbe Menge Silber abscheidet (die äquivalente Menge Silber für die Quantität Kupfer, die durch den-

verändern in dem Electrolyten ihre Stellung theils durch die fortwährenden Zersetzungen und Verbindungen, theils durch Diffusion; auf die Diffusion hat das spec. Gewicht der Lösung einen bedeutenden Einfluſs, der indessen bei verschiedenen Salzlösungen verschieden ist. Electrolyse.

Weiter hieran anknüpfende Untersuchungen, in welchen die von Magnus aufgestellte Ansicht discutirt ist, sind im folgenden Jahresberichte zu besprechen.

Schlagdenhauffen (1) hat die electrolytische Zersetzung mehrerer Körper untersucht, namentlich in Beziehung auf die reducirende Wirksamkeit des electrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffs im Entstehungszustand. Sein Verfahren war im Allgemeinen, in einer aus mehreren Bunsen'schen Elementen bestehenden Kette in Einem Element die die Kohle umgebende Flüssigkeit aus einer Lösung des gerade zu untersuchenden Körpers bestehen zu lassen, während die anderen wie gewöhnlich mit Salpetersäure um die Kohle (und alle mit Schwefelsäure um das Zink) gefüllt waren, und die Kette zu schlieſsen. Als Resultate giebt Schlagdenhauffen an (wir theilen hier nur die chemischen Effecte mit, nicht, wie in vielen Fällen eine Wanderung von Substanzen durch die poröse Zelle beobachtet wurde) : unter dem Einfluſs des an der Kohle entwickelten Wasserstoffs wird freie oder in Salzen enthaltene Salpetersäure zu salpetriger Säure und diese zu Ammoniak; Ammoniak bildet sich in dieser Weise auch aus salpeters. und salpetrigs. Aethyl, die in weingeistiger Lösung angewendet wurden; Nitrobenzol und Nitronaphtalin, in weingeistiger Lösung angewandt, geben Anilin und Naphtylamin; Chromsäure wird zu chroms. Chromoxyd, das dann weiter zersetzt wird (2), schwefelsäurehaltige

selben Strom aus schwefels. Kupferoxyd abgeschieden wird), mit welcher unter den verschiedenen Phosphorsäuren es auch in Verbindung gewesen sein mag. — (1) J. pharm. [3] XXXI, 410. — (2) Vgl. Geuther's frühere Versuche in Ann. Ch. Pharm. XCIX, 315, Buff's daselbst CI, 1, auch Jahresber. f. 1856, 220 u. 248 f.

Electrolyse. Chromsäure zunächst zu schwefels. Chromoxyd; übermangans. Kali, namentlich rasch bei Zusatz von etwas Schwefelsäure, scheidet Manganhyperoxyd aus; molybdäns. Ammoniak giebt blaues Molybdänoxyd, und in entsprechender Weise bilden sich niedrigere Oxydationsstufen des Metalls aus Lösungen von wolframs. oder vanads. Ammoniak oder von Titansäure; aus Chlorsäure, in Lösung ihres Kalisalzes angewendet, wird Chlorwasserstoff; aus Bromsäure ebenso, doch erst nachdem Brom im freien Zustand ausgeschieden war, Bromwasserstoff; aus Jodsäure ebenso angewendet wird nur Jod ausgeschieden; unterchlorige Säure (in Chlorkalk) wird zu Chlorwasserstoff; aus schwefliger, arseniger oder Arsensäure wird Schwefel oder Arsen abgeschieden (aus den Salzen dieser Säuren nur wenig und langsam); Ferridcyankalium wird unter Freiwerden von Blausäure und Bildung von Ferrocyankalium und eines grünen Niederschlags zersetzt.

Zersetzungen durch Wärme. H. Sainte-Claire Deville (1) machte Mittheilungen über das Zerfallen von Verbindungen, welches unter dem Einflufs von Wärme, ohne dafs eine andere chemisch wirkende Kraft mit ins Spiel kommt, eintritt. Er bespricht zunächst die Ungleichheit der Temperaturen, welche für das Zerfallen verschiedener Verbindungen erforderlich sind; dafs z. B. bei der wasserfreien Salpetersäure ein solches Zerfallen schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei dem s. g. wasserfreien kohlens. Ammoniak bei etwa 60°, bei dem Ammoniak bei Rothglühhitze eintritt, während für das Zerfallen des Wassers in seine Bestandtheile eine noch höhere Temperatur erforderlich ist. Sodann theilt Deville in Beziehung auf das Zerfallen des Wassers und der Alkalihydrate durch Hitze Thatsachen und Betrachtungen specieller mit, welche wir hier möglichst gedrängt wiedergeben. — Bei dem Zerfallen des Wassers durch bis zum Schmelzen erhitztes

(1) Compt. rend. XLV, 857; Instit. 1857, 398; Ann. Ch. Pharm. CV, 383.

Zersetzungen durch Wärme.

Platin (1) wird nur wenig Knallgas erhalten, weil der gröfste Theil der bei dem Zerfallen frei gewordenen Gase sich alsbald bei Annahme niedrigerer Temperatur wieder vereinigt. Bei dem Durchleiten des Dampfes von reinem Wasser durch eine bis nahe zu dem Schmelzpunkt des Platins erhitzte Platinröhre erhielt Deville aus demselben Grunde nur sehr geringe Mengen von Knallgas. Er suchte die Temperatur, bei welcher ein Zerfallen des Wassers stattfindet, genauer zu ermitteln. Regnault's Beobachtung, dafs geschmolzenes Silber aus darüber geleitetem Wasserdampf etwas Wasserstoff entwickelt und Sauerstoff absorbirt, welcher dann bei dem Abkühlen das Metall spratzen macht, erklärt Deville in der Art, dafs nicht eine Verwandtschaft des Silbers zu dem Sauerstoff, sondern die hohe Temperatur der Röhre, in welcher die Operation angestellt wird, die Zersetzung des Wassers bewirke. Um diese Erklärung zu prüfen, untersuchte Deville, wie ein durch Wasserstoff schon bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur reducirbares und defswegen zur Zersetzung des Wassers unfähiges Metalloxyd auf Wasser bei erhöhter Temperatur einwirkt. Als geschmolzenes Bleioxyd in einem Platinschiffchen in einer Porcellanröhre zum hellen Rothglühen erhitzt und nun ein lebhafter Strom von reinem Wasserdampf übergeleitet wurde, verflüchtigte sich viel Bleioxyd; bei dem Erkalten trat im Moment des Erstarrens des Bleioxyds eine schwache Entwicklung von Sauerstoffgas (2) ein, und in der erkalteten Röhre zeigte sich an den heifsesten Stellen Verglasung durch Bleioxyd, an den weniger heifsen ein Beschlag von pulverförmigem Bleioxyd und endlich an den noch weniger heifsen ein Beschlag von metallischem Blei. Nach Deville war Wasser zu seinen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 326. — (2) Ueber die Sauerstoffabsorption durch geschmolzenes Bleioxyd und das Entweichen des Sauerstoffs beim Erstarren vgl. Leblanc in J. pharm. [3] VIII, 181; Berzelius' Jahresber. XXVI, 193.

Zersetzungen durch Wärme.

Bestandtheilen zerfallen und eine Einwirkung des frei gewordenen Wasserstoffs auf das verflüchtigte Bleioxyd (Reduction von Blei) hatte da in der Röhre statt, wo die Temperatur niedrig genug war, damit sich Wasser wieder bilden könne; Deville schätzt diese Temperatur der Schmelzhitze des Silbers gleich. Er hebt noch das anscheinend Widersprechende in den Thatsachen hervor, dafs einerseits bei Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff so viel Wärme frei wird, um Platin zum Schmelzen zu bringen, und dafs andererseits bis zum Schmelzen erhitztes Platin das Wasser in seine Bestandtheile zerfallen läfst. — Deville theilt noch Folgendes mit, um darzuthun, dafs bei Weifsglühhitze das Kalihydrat oder Natronhydrat (1) zu seinen Bestandtheilen, Alkalimetall, Wasserstoff und Sauerstoff, zerfällt. Er wiederholte im Grofsen den von Gay-Lussac und Thenard angestellten Versuch, die Alkalimetalle durch Einwirkung von Eisen auf die Alkalihydrate zu reduciren. Eine eiserne, mit oxydfreien Eisenspähnen gefüllte Quecksilberflasche, in einem Windofen aufrechtstehend oben mit einer verticalen, unten nahe am Boden mit einer horizontalen eisernen Röhre versehen, wurde oben bis zum starken Weifsglühen, unten weniger stark erhitzt. Wird Kalihydrat durch die obere Röhre eingetragen, so entweichen Kaliumdämpfe durch die untere. Deville bemerkte, dafs man nur, wenn viel Kali in die Flasche gebracht wird, reducirtes Kalium erhält, bei dem Eintragen von wenig Kali aber sich nur Kali verflüchtigt, ferner dafs, wenn man nach dem Uebergehen von Kalium plötzlich die Operation unterbricht und die eiserne Flasche durchgesägt wird, sich das Eisen in den heifsesten Theilen des Apparats ganz unverändert metallisch vorfindet, während in den weniger heifsen Theilen sich ein Magma von Eisenoxyd und Kali gebildet hat. Deville giebt die Er-

(1) Für das Natronhydrat mufs die Temperatur noch höher sein als für das Kalihydrat.

Zersetzungen durch Wärme.

klärung, in den heifsesten Theilen des Apparats zerfalle das Kalihydrat zu freiem Kalium, Wasserstoff und Sauerstoff; in den weniger heifsen Theilen werde Sauerstoff von dem Eisen absorbirt und der entweichende Wasserstoff reifse Kaliumdämpfe mit sich, während gleichzeitig gebildetes Kali das Eisenoxyd umhülle und es verhindere, seinen Sauerstoff an das Kalium oder den überschüssigen Wasserstoff abzutreten; wenn aber der Gasstrom langsam sei, finde doch in den weniger heifsen Theilen eine völlige Wiederherstellung des vorher zerfallenen Kali's statt. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung, dafs in den heifsesten Theilen des Apparats vollständiges Zerfallen des Kalihydrats erfolge, sieht Deville darin, dafs, wenn man die ganze Flasche auf der Temperatur erhält, welche in den vorhergehend erwähnten Versuchen der untere Theil der Flasche hatte, gar keine Zersetzung des Kali's eintritt.

Es können hiernach Verbindungen bei erhöhter Temperatur zerfallen und aus den Substanzen, in die sie zerfallen, sich bei niederer Temperatur wieder bilden, so dafs Verflüchtigung der Verbindung ohne Zersetzung derselben scheinbar statt hat, während in Wirklichkeit da, wo höhere Temperatur einwirkte, die Verbindung doch zerfallen war. H. Kopp (1) hat daran erinnert, dafs hierin vielleicht die Erklärung der ungewöhnlichen Condensationen zu suchen ist, welche sich für einige Verbindungen aus der Bestimmungen ihrer Dampfdichten ergaben, insofern diese Conden-

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 390. Schon früher hatte Bineau (Ann. ch. phys. [2] LXVIII, 434 ff.; LXX, 272) die Möglichkeit, dafs Verbindungen bei den Versuchen zur Bestimmung ihrer Dampfdichte vorübergehend zerfallen, ausgesprochen, und Gerhardt (Jahresber. f. 1851, 500) hatte die abnorme Condensation, welche das vom Methyläther sich ableitende Substitutionsproduct $C_4Cl_6O_2$ zeigen soll, durch die Annahme eines Zerfallens desselben zu erklären gesucht. Auch Kekulé (Ann. Ch. Pharm. CVI, 143) erklärt die abnorme Condensation, welche die Beobachtungen der Dampfdichte für Ammoniumhaloïdsalze ergaben, aus einem Zerfallen derselben bei höherer Temperatur.

Zersetzungen durch Wärme. sationen ganz so sind, wie wenn die Verbindungen bei den Temperaturen, für welche man ihre Dampfdichte zu ermitteln suchte, zu Substanzen zerfallen gewesen wären, aus denen sie sich bei niedrigerer Temperatur wieder bilden können. Für NH_4Cl oder NH_4Cy z. B. hat man die Dampfdichte einer Condensation auf 8 Vol. entsprechend gefunden, gerade so als ob die Verbindungen zu NH_3 (4 Vol.) und HCl oder HCy (4 Vol.) zerfallen gewesen wären; NH_4S soll eine Condensation auf 6 Vol. haben, welche so ist, wie wenn es zu NH_3 (4 Vol.) und HS (2 Vol.) zerfiele; die angebliche Condensation von NH_4S, HS auf 8 Vol. erklärt sich aus dem Zerfallen zu NH_3 (4 Vol.) und 2 HS (4 Vol.), die von PCl_5 auf 8 Vol. aus dem Zerfallen zu PCl_3 (4 Vol.) und 2 Cl (4 Vol.), die des carbamins. Ammoniaks NH_4O, $NH_2C_2O_3$ (= 2 NH_3, 2 CO_2; s. g. wasserfreien kohlens. Ammoniaks) auf 12 Vol. aus dem Zerfallen zu 2 NH_3 (8 Vol.) und 2 CO_2 (4 Vol.).

Chemische Induction. Ueber die als *chemische Induction* bezeichneten Erscheinungen in der Wechselwirkung verschiedener Körper auf einander vgl. S. 43 ff.

Katalyse. Schönbein hat seine, theilweise schon früher (1) ausgesprochenen, Ansichten über den Zusammenhang der katalytischen Erscheinungen mit der Allotropie ausführlich dargelegt (2). Viele s. g. katalytischen Erscheinungen gründen sich nach ihm darauf, dafs bei Berührung mit einem gewissen Körper ein Element, im freien Zustand oder in Verbindung, in einen anderen allotropischen Zustand übergeht, als in welchem es bis dahin war, und nun mit anderer Verwandtschaftskraft ausgestattet ist. Namentlich erklärt er s. g. katalytische Zersetzungen, z. B. das Zerfallen von Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Sauerstoff bei Einwirkung von edlen Metallen oder Kohle, die Sauerstoffentwickelung bei niedrigerer Temperatur, welche

(1) Vgl. namentlich Jahresber. f. 1855, 267. — (2) Pogg. Ann. C, 1; Phil. Mag. [4] XIII, 248, 440; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXIV, 308.

Katalyse.

chlors. Kali (1) bei Gegenwart von Eisenoxyd, Braunstein u. a. zeigt, daraus, dafs durch die Berührung mit diesen s. g. Contactsubstanzen, ähnlich wie durch stärkere Erhitzung, der im Wasserstoffhyperoxyd oder chlors. Kali enthaltene active (ozonisirte) Sauerstoff in nicht activen (gewöhnlichen) umgewandelt wird und letzterer, mit schwächerer Verwandtschaftskraft begabt, sich ausscheiden mufs. Er vermuthet, dafs der gebundene active Sauerstoff gewisser Verbindungen das Vermögen besitzt, den activen Sauerstoff gewisser anderer Verbindungen in gewöhnlichen umzuwandeln und dabei in der Regel selbst die gleiche Zustandsveränderung erleide; hieraus erklärt er, wefshalb bei der Einwirkung gewisser Oxyde auf Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoff nicht blofs aus dem letzteren, sondern auch aus den ersteren frei wird. Der Uebergang des Sauerstoffs aus dem activen in den gewöhnlichen Zustand ist mit einem Freiwerden von Wärme verbunden; daher das Erglühen des mit Braunstein gemengten chlors. Kali's beim Erhitzen. Die Oxydationsstufen des Chlors enthalten Sauerstoff im activen Zustand und werden katalytisch, unter Freiwerden von gewöhnlichem Sauerstoff, durch dieselben Substanzen (unterchlorige Säure durch Kohle z. B.) zersetzt, welche auf freien activen Sauerstoff einwirkend diesen in gewöhnlichen überführen. In der Salpetersäure NO_5 nimmt Schönbein 1 vorzugsweise leicht umwandelbares At. activen Sauerstoff und 2 weniger leicht umwandelbare At. solchen Sauerstoffs an, und erklärt die Beobachtung, dafs fein zertheilte Kohle noch unter 0° das Salpetersäurehydrat

(1) Jods. Kali, gemengt mit Manganhyperoxyd oder Graphit, wird schon bei einer Temperatur, die noch ziemlich tief unter dem Schmelzpunkte des Salzes liegt, zu freiem Jod, gewöhnlichem Sauerstoff und Kali zersetzt (Verhandl. der Baseler naturforsch. Gesellsch., neue Reihe, III. Hft.; aus den Ber. der Münchener Acad. d. Wissensch. 1856 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 451); auch diese Erscheinung erklärt Schönbein aus der allotropischen Umwandlung des Sauerstoffs der Jodsäure.

Katalyse. zu freiem Sauerstoff und Untersalpetersäure, ohne Bildung einer merklichen Menge Kohlensäure, zersetzt, gleichfalls als eine solche Contactwirkung, die auf der Umwandlung activen Sauerstoffs in gewöhnlichen beruht. Wir können hier nicht alle s. g. katalytischen Zersetzungen, welche Schönbein bespricht und dieser Ansicht gemäfs erklärt, aufführen, auch nur kurz angeben, was er in Beziehung auf die Bildung chemischer Verbindungen unter dem Einflufs s. g. Contactsubstanzen erörtert. Auch hier denkt er sich als nächste Wirkung der Contactsubstanzen die Ueberführung eines Körpers in einen activeren Zustand; als Contactsubstanzen verhalten sich z. B. die Körper (Metalle, Terpentinöl u. a.), welche mit Sauerstoff in Berührung diesen ozonisiren und, ohne dafs sie selbst oder ihre Bestandtheile sofort mit dem activen Sauerstoff in Verbindung treten, die oxydirenden Wirkungen des letzteren auf andere Körper sich äufsern lassen, auf welche gewöhnlicher Sauerstoff ohne Einwirkung ist. — Schönbein bespricht zuletzt noch die Gährung und die Wirkung des Ferments; er neigt zu der Ansicht, dafs das letztere auf ein oder mehrere Elemente des Zuckers allotropisirend einwirke und damit der Anlafs zu einem anderen Zusammentreten der bis dahin im Zucker vereinigten Elemente gegeben sei.

Einwirkung löslicher Salze auf unlösliche. Malaguti, welcher früher bereits (1) die gegenseitige Einwirkung löslicher Salze zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht hat, veröffentlichte nun auch seine Ansichten und Versuche über die zwischen löslichen und unlöslichen Salzen stattfindende Einwirkung (2). Wir können hier nur die Ergebnisse, welche er aus seinen Untersuchungen folgert, anführen. Die zwischen löslichen und unlöslichen Salzen eintretende Einwirkung sei von der zwischen löslichen eintretenden nicht wesentlich verschieden.

(1) Jahresber. f. 1852, 296. — (2) Ann. chim. phys. [3] LI, 328; im Ausz. J. pharm. [3] XXXII, 241; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLV, 288; Instit. 1857, 290; Chem. Centr. 1857, 848.

Einwirkung löslicher Salze auf unlösliche.

Wenn für den ersteren Fall meistens die für zwei Paare von Salzen, welche dieselben Säuren und Basen aber umgekehrt combinirt enthalten, gefundenen Zersetzungscoëfficienten sich nicht zu 100 ergänzen (1), so sei dies als durch den Widerstand veranlafst zu betrachten, welchen die Chemiker bald als Cohäsion, bald als Unlöslichkeit, bald als Adhärenz bezeichnen. Die hauptsächlichste Ursache für das Eintreten eines Stillstandes in der Zersetzung zweier Salze sei die gegenseitige Einwirkung der neuen Salze, welche aus der Zersetzung der ursprünglich angewendeten resultiren. Das Vorschreiten in der Zersetzung zweier Salze (eines löslichen und eines unlöslichen) sei nicht nur der Zeit, während welcher man die Einwirkung unter Kochen vor sich gehen läfst, nicht proportional, sondern es sei dargestellt durch eine krumme Linie, deren Einbiegungen (unregelmäfsige Krümmungen) um so beträchtlicher seien, je kleiner der Zersetzungscoëfficient. Meistens zeigen sich in den Zersetzungen je zweier Paare von Salzen Verhältnisse, die constant bleiben, wenn man auch die jene Paare zusammensetzenden Basen und Säuren vertauscht. (D. h. : der Zersetzungscoëfficient sei z. B. für 2 BaO, HO, PO_5 und 2 (KO, CO_2) = 46,82 und für BaO, SO_3 und KO, CO_2 = 22,17; Verhältnifs beider Coëfficienten = 2,11 : 1. Der Zersetzungscoëfficient sei für BaO, CO_2 und KO, SO_3 = 60,00, für 2 (BaO, CO_2) und 2 KO, HO,

(1) Als Zersetzungscoëfficienten bezeichnete Malaguti in der S. 64 unter (1) angeführten Abhandlung die, auf 100 Salz bezogene, relative Menge eines Salzes, welche bei der Einwirkung eines anderen Salzes zersetzt wird, und er war bei dieser früheren Untersuchung zu dem Schlufs gekommen, dafs bei den zwei entgegengesetzten Combinationen zweier Säuren und zweier Basen, wenn lösliche Salze auf einander einwirken und auch die Einwirkungsproducte gelöst bleiben, die Zersetzungscoëfficienten sich zu 100 ergänzen; wenn z. B. bei Einwirkung von (je 1 Aeq.) KCl und MnO, SO_3 unter diesen Umständen 58 Hunderttheile der vorhandenen Menge jedes Salzes zersetzt werden, werden bei Einwirkung von KO, SO_3 und MnCl 42 Hunderttheile der angewendeten Menge jedes Salzes zersetzt.

Einwirkung löslicher Salze auf unlösliche.

PO_5 = 27,77; Verhältnifs beider Coëfficienten 2,16.) Die Einwirkung zwischen löslichen und unlöslichen Salzen hänge im Wesentlichen weder ab von der relativen Gröfse der Cohäsion, noch von dem relativen Grad der Schwerlöslichkeit der sich zersetzenden und der sich neubildenden Salze. Es sei endlich die gegenseitige Zersetzung unlöslicher und löslicher Salze nur ein specieller Fall des allgemeineren Naturgesetzes, dafs bei der Einwirkung zweier Molecularsysteme auf einander die Elemente derselben stets streben, neue Systeme von stabilerem Gleichgewicht zu bilden.

Absorptionen.

Bunsen hat seine Untersuchungen über die Absorption der Gase und die unter seiner Leitung ausgeführten absorptiometrischen Bestimmungen zusammengestellt (1); die Resultate sind schon in den beiden vorhergehenden Berichten mitgetheilt.

Es wäre denkbar, dafs in einer hohen Säule einer Gas absorbirt enthaltenden Flüssigkeit bei längerem Stehen derselben ein ungleicher Gehalt der verschiedenen Schichten an absorbirtem Gas sich herstelle, dem verschiedenen Druck, unter welchem die verschiedenen Schichten Flüssigkeit stehen, entsprechend. Lieben (2) fand jedoch, dafs eine homogene wässerige Lösung von schwefliger Säure, in eine 1,7 Meter lange Glasröhre eingeschmolzen, nach fast 4-monatlichem Verweilen in der vertical aufgehängten Röhre noch in den verschiedenen Schichten (die nach dem Oeffnen der Spitzen der Röhre in dem Mafse, wie die Flüssigkeit ruhig auslief, gesondert aufgesammelt wurden) gleichen Gehalt an schwefliger Säure hatte.

(1) Gasometrische Methoden (Braunschweig 1857), 186. — (2) Ann. Ch. Pharm. CI, 77; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 445; Chem. Centr. 1857, 367; Arch. ph. nat. XXXIV, 160.

Auch die noch in neuerer Zeit (1) wiederholte Behauptung, eine Lösung enthalte nach längerem ruhigem Stehen in den unteren Schichten mehr von dem specifisch schwereren Bestandtheil, als in den oberen, fand Lieben nicht bestätigt. Eine mit Chlornatriumlösung gefüllte, über 2 Meter lange Röhre, welche in verticaler Stellung während mehr als 4 Monaten sich selbst überlassen blieb, ergab noch in den verschiedenen Schichten (die in derselben Weise gesondert aufgesammelt wurden) einen gleichen Gehalt an Chlornatrium.

Lösungen.

Wir stellen hier die Versuchsresultate zusammen, welche Kremers bei den S. 27 f. besprochenen Untersuchungen, namentlich bezüglich der Eigenschaften von Salzlösungen, erhielt. Zunächst hat er seine früheren Versuche über das spec. Gew. wasserfreier Salze und ihrer Lösungen fortgesetzt. Er fand (2) das spec. Gew. folgender wasserfreier Salze (auf Wasser von 17°,5 als Einheit bezogen) :

LiCl	1,998	LiO, NO_5	2,334	KO, JO_5	3,979
NaBr	3,079	KO, ClO_5	2,350	NaO, JO_5	4,277
LiO, CO_2	2,111	KO, BrO_5	3,271	CaO, NO_5	2,472 *)
LiO, SO_3	2,210	NaO, BrO_5	3,339		

*) Pogg. Ann. CI, 289.

und die spec. Gewichte (*B*; gegen Wasser von 19°,5 als Einheit) von Salzlösungen, die auf 100 Th. Wasser *A* Th. wasserfreies Salz enthalten (3) :

LiCl		SrCl		CaCl		BaCl	
A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
5,04	1,0278	9,81	1,0823	6,97	1,0545	8,88	1,0760
10,38	1,0541	20,12	1,1682	12,58	1,0954	18,24	1,1521
18,39	1,0896	30,57	1,2401	23,33	1,1681	27,53	1,2245
27,09	1,1247	41,04	1,3114	36,33	1,2469	35,44	1,2837
43,51	1,1882	51,69	1,3816	50,67	1,3234		
60,26	1,2362			62,90	1,3806		

BaBr		SrBr		CaBr		NaO, JO_5	
A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
17,81	1,1440	16,15	1,1827	17,65	1,1386	8,18	1,0698
38,88	1,3005	33,05	1,2620	35,43	1,2660		
60,92	1,4507	49,51	1,3784	55,91	1,3988		
81,97	1,5816	69,57	1,5106	77,04	1,5214		
104,68	1,7115	98,18	1,6809	102,56	1,6517		

(1) Jahresber. f. 1853, 310, 336; f. 1855, 268. — (2) Pogg. Ann. XCIX, 435. — (3) Frühere Bestimmungen für andere Salze vgl. im Jahresber. f. 1855, 294 f.

Lösungen.

Kremers hat ferner die Ausdehnung verschiedener Salzlösungen bestimmt (1), durch Messung der verschiedenen Temperaturen entsprechenden Volume derselben in einem thermometerartigen, aber mit zwei Röhren (einer an das obere Ende eines Glascylinders angeschmolzenen und einer durch das obere Ende des Cylinders bis nahe an den Boden desselben hindurchgehenden) versehenen Apparat, welcher sich leicht mit einer Salzlösung füllen und auch wieder entleeren, auswaschen und trocknen liefs. Eine Lösung, welche auf 100 Th. Wasser die über den Columnen stehende Menge Salz enthält, hat, das Volum bei 19°,5 = 1 gesetzt, bei den anderen angegebenen Temperaturen folgende Volume :

	KCl							
	5,2	11,2	16,8	17,9	22,5	23,2	33,4	33,7
10°	0,99808	0,99757		0,99717	0,99708	0,99700		0,99684
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
30	1,00309	1,00344	1,00371	1,00371	1,00381	1,00389	1,00403	1,00405
40	1,00678	1,00729	1,00766	1,00768	1,00783	1,00791	1,00816	1,00818
50	1,01110	1,01167	1,01203	1,01208	1,01227	1,01239	1,01262	1,01268
60	1,01604	1,01661	1,01693	1,01695	1,01711	1,01720		1,01730
70	1,02154	1,02200	1,02220	1,02221	1,02231	1,02237	1,02229	1,02284
80	1,02755	1,02789	1,02791	1,02784	1,02789	1,02797		1,02767
90	1,03417	1,03419	1,03399	1,03390	1,03378			1,03326
100	1,04144	1,04113	1,04070	1,04051	1,04008		1,03916	1,03929

	NaCl						LiCl	
	4,7	10,0	15,4	20,5	26,3	31,4	4,4	9,0
0°	0,99639	0,99475	0,99371				0,99739	0,99671
10	0,99783	0,99715	0,99674	0,99644	0,99620	0,99604	0,99828	0,99805
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
30	1,00327	1,00381	1,00410	1,00435	1,00456	1,00464	1,00278	1,00284
40	1,00710	1,00790	1,00840	1,00878	1,00910	1,00928	1,00614	1,00611
50	1,01150	1,01246	1,01309	1,01353	1,01391	1,01412	1,01018	1,00991
60	1,01646	1,01748	1,01817	1,01860	1,01898	1,01919	1,01479	1,01428
70	1,02201	1,02303	1,02364	1,02400	1,02431	1,02454	1,01994	1,01901
80	1,02809	1,02889	1,02945	1,02971	1,02998	1,03006	1,02560	1,02418
90	1,03466	1,03524	1,03560	1,03576	1,03581	1,03591	1,03178	1,02988
100	1,04179	1,04209	1,04217	1,04214	1,04211	1,04190	1,03856	1,03596

(1) Pogg. Ann. C, 394.

Lösungen.

	LiCl				BaCl		
	13,5	19,8	24,0	55,8	11,7	24,2	35,3
0°	0,99630	0,99601	0,99588		0,99597	0,99428	
10	0,99793	0,99784	0,99783	0,99746	0,99764	0,99695	0,99655
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
30	1,00280	1,00279	1,00278		1,00336	1,00388	1,00419
40	1,00599	1,00584	1,00575	1,00585	1,00715	1,00797	1,00847
50	1,00964	1,00924	1,00903		1,01152	1,01247	1,01305
60	1,01366	1,01295	1,01259	1,01197	1,01647	1,01732	1,01793
70	1,01811	1,01701	1,01643	1,01863	1,02188	1,02258	1,02313
80	1,02291	1,02136	1,02058		1,02777	1,02823	1,02853
90	1,02811	1,02604	1,02494		1,03416	1,03427	1,03435
100	1,03375	1,03098	1,02968	1,02583	1,04098	1,04069	1,04048

Kremers hebt hervor, dafs bei zunehmender Concentration der Salzlösungen die Ausdehnungscurven sich der geraden Linie mehr und mehr nähern.

Gemeinschaftlich mit Beer hat Kremers noch die Brechungsindices verschiedener Salzlösungen bestimmt (1). Die Resultate sind in folgender Zusammenstellung enthalten, wo *A* die Gewichtsmenge des in der Lösung auf 100 Th. Wasser kommenden Salzes, *B* den Brechungsindex (für rothes Licht, dessen Index für den Uebergang aus Luft in Wasser von 16° = 1,3320 gefunden wurde) angiebt :

	A	*B*		*A*	*B*		*A*	*B*		*A*	*B*
LiCl	32,5	1,3844	KBr	30,2	1,3626	CaCl	32,9	1,3942	SrBr	47,5	1,3912
	66,9	1,4212		60,5	1,3859		67,8	1,4388		94,4	1,4375
NaCl	17,7	1,3581	NaJ	72,9	1,4167	SrCl	24,9	1,3715	BaBr	50,6	1,3878
	35,4	1,3786		138,3	1,4786		47,0	1,4001		102,0	1,4322
KCl	31,0	1,3646	KJ	61,1	1,3960	BaCl	32,1	1,3738	BaJ	75,3	1,4219
NaBr	40,6	1,3792		122,7	1,4405	CaBr	63,7	1,4188		153,2	1,4916
	82,4	1,4144					126,7	1,4776			

Grailich und Handl (2) haben aus Versuchen über das spec. Gew. und die Brechungsexponenten von Mischun-

(1) Pogg. Ann. CI, 138. — (2) Wien. Acad. Ber. XXV, 515.

Lösungen. gen aus concentrirter Salmiaklösung und Wasser, so wie aus der Discussion von Deville's Versuchen über die Brechungsverhältnisse der Mischungen von Weingeist oder Holzgeist mit Wasser den Schlufs gezogen, dafs bei Mischungen von Flüssigkeiten zwischen der Gröfse der Contraction und dem Betrage, um welchen sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes ändert, einfache Verhältnisse bestehen.

J. H. Gladstone (1) hat die Spectra untersucht, welche durch ein mit verschiedenen Salzlösungen oder anderen gefärbten Flüssigkeiten gefülltes Hohlprisma gebildet werden. Er kommt zu der Schlufsfolgerung, dafs im Allgemeinen die Lösungen der Verbindungen jeder einzelnen Base, oder jeder einzelnen Säure, etwas Gemeinsames und Characteristisches in der so hervorgebrachten Spectralerscheinung bieten, und dafs hierin hinlänglich sichere Anhaltspunkte für die Unterscheidung verschiedener Basen oder Säuren gegeben seien, um das Hohlprisma in die Zahl der qualitativ-analytischen Apparate aufzunehmen. — Es schliefsen sich hieran Untersuchungen Gladstone's (2) über die Spectra, die durch Hohlprismen mit Lösungen solcher Salze hervorgebracht werden, welche sowohl eine färbende Base als auch eine färbende Säure enthalten; er kommt hier zu der Schlufsfolgerung, dafs im Allgemeinen, wenn eine Säure und eine Base sich verbinden, deren jede einen besonderen Einflufs auf die Lichtstrahlen ausübt, eine Lösung des so entstehenden Salzes nur diejenigen Strahlen durchläfst, welche von keinem der beiden Bestandtheile absorbirt werden.

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 79; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXIV, 263; Instit. 1857, 251; 1858, 16. Frühere hierhergehörige Angaben Gladstone's vgl. im Jahresber. f. 1856, 152. Ueber J. Müller's Spectralanalyse des durch gefärbte Flüssigkeiten gegangenen Lichtes vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 199 ff., f. 1850, 155. — (2) Phil. Mag. [ ] XIV, 418; im Ausz. Instit. 1857, 375.

Lösungen.

Gladstone (1) hat ferner die Einwirkung der Wärme auf die Farbe von Salzlösungen untersucht. Er unterscheidet die Fälle, wo eine bloſse Aenderung in der Intensität der Farbe stattfindet, von denen, wo die Farbe je nach der Temperatur eine wesentlich andere ist. In die erste Categorie gehört, daſs die rothe Farbe der Lösung von mekons. Eisenoxyd oder von Goldbromid, die Orangefarbe der Lösung von zweifach-chroms. Kali, die gelbe Farbe der Lösung von Ferrocyankalium oder die grüne der Lösung von Zweifach-Chlormolybdän in der Wärme intensiver ist, als in der Kälte. Ein wahrer Farbenwechsel hat hingegen statt bei der wässerigen Lösung von Platinchlorid oder Palladiumchlorid oder der salzs. Lösung von Platinchlorür, wo die Farbe bei dem Erwärmen nicht nur intensiver, sondern deutlich röther wird; oder bei der in der Kälte ins Grünliche spielenden Lösung von Ferridcyankalium, die, wenn nicht allzu verdünnt, beim Erwärmen deutlich roth wird; oder bei der in der Kälte gelben Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium, die beim Erhitzen intensiv roth wird. Es läſst sich hier die Farbenänderung nicht als auf einer Aenderung der chemischen Constitution des gelösten Körpers beruhend betrachten, was im Gegentheil für folgende Fälle anzunehmen ist. Eisenchloridlösung geht bei dem Erwärmen von Gelb in Roth über; Nickelchlorürlösung aus bläulicher Färbung in Gelblich-Grün; verdünnte Kupferchlorid- oder Kupferbromidlösung aus Blau in Grün; verdünnte Schwefelcyankobaltlösung oder in richtiger Menge mit Alkohol versetzte Kobaltchlorürlösung aus Roth in Blau. Bei der verschiedenen Färbung der Kobaltchlorürlösung hatte man schon früher, ob sie wasserfreies Salz (blaue Färbung) oder ein Hydrat enthalten (rothe Färbung), beachtet (2); bei

(1) Phil. Mag. [4] XIV, 423; im Ausz. Instit. 1857, 375. — (2) Die Färbung der Kobaltlösungen hat Gladstone in der S. 70 erwähnten Abhandlung (Chem. Soc. Qu. J. X, 88) besprochen, und hier auch hervorgehoben, daſs das Schwefelcyankobalt im Vergleich zu anderen

Lösungen. dem Kupferchlorid hatte Gladstone die verschiedene Färbung der Lösungen durch Annahme eines grünen und eines blauen Hydrats zu erklären versucht (1).

Dafür, dafs die blaue Färbung der Kobaltchlorürlösungen anzeige, es sei wasserfreies Kobaltchlorür, die rothe, es sei ein Hydrat gelöst, sprechen nach Babo (2) folgende, den Einflufs wasserentziehender Substanzen und der Wärme darlegende Thatsachen. Eine concentrirte rothe Lösung von Kobaltchlorür wird bei Zusatz einer hinlänglichen Menge wasserfreien Alkohols schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei Zusatz einer geringeren Menge Alkohol beim Erwärmen blau. Einige Tropfen concentrirter rother Kobaltchlorürlösung färben eine bei 114° siedende Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung bei gewöhnlicher Temperatur blau, eine verdünntere, bei 108° siedende Lösung der genannten Salze bei gewöhnlicher Temperatur roth, aber bei dem Erwärmen auch blau. Eine gesättigte Chlornatriumlösung wird durch einige Tropfen Kobaltlösung in der Kälte roth, beim Erwärmen blau gefärbt. Dafs selbst concentrirte Chlorzinklösung auch beim Erhitzen durch Kobaltchlorürlösung nur roth, nicht blau gefärbt wird, d. h. keine Entwässerung des Kobaltchlorürs in der Lösung (nach Babo's Ausdruck : keine Umwandlung des salzsauren Kobaltoxyduls zu Kobaltchlorür) eintritt, beruht nach Babo vermuthlich auf der Bildung eines Doppelsalzes.

Babo (3) hat seine Untersuchungen über die Spannkraft des sich aus Salzlösungen entwickelnden Wasser-

Kobaltsalzen insofern sich anders verhält, als es mit wenig Wasser eine blaue Lösung bildet, die erst auf Zusatz von mehr Wasser die den wässerigen Kobaltlösungen sonst zukommende rothe Farbe annimmt; Zusatz von Alkohol stellt dann die blaue Färbung mehr oder weniger wieder her. — (1) Jahresber. f. 1855, 414. — (2) Berichte über d. Verhandl. d. Gesellsch. f. Beförd. d. Naturw. zu Freiburg i. B., 1857, Nr. 17, 288. — (3) Berichte über d. Verhandl. d. Gesellsch. f. Beförd. d. Naturw. zu Freiburg i. B., 1857, Nr. 17, 277.

Lösungen.

dampfs (1) fortgesetzt. Er schliefst jetzt aus seinen Versuchen, bei welchen er in einem barometerartigen Apparat die Spannkraft der aus Salzlösungen von verschiedener Zusammensetzung und Concentration sich bildenden Dämpfe ermittelte, dafs für dieselbe Salzlösung die geringere Spannkraft des aus ihr sich entwickelnden Dampfs zu der gröfseren des Dampfs aus reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen nahezu in demselben Verhältnisse steht. Wir verweisen auch hier bezüglich der Einzelnheiten, wie die Versuche angestellt wurden, und der Erörterung der Frage, wie der Thaupunkt wasserhaltiger Luft durch die Einwirkung von Salzlösungen verändert wird, auf die Abhandlung, und geben nur die von Babo gefundenen (in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückten) Spannkräfte des Dampfs aus verschiedenen Lösungen bei den beigesetzten Temperaturen.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
35°	34,8	26,8	25	25,3	23	22,5	14	29,8	20
59	114,8	92,8	83	83,5	79,8	79,8	47	105	72
65	154,6	121,6	106	107	102,5	101	60	134	92
78	267	212	191	192	184	183	104	241	164

Lösung von A Chlorcalcium (vom Siedepunkt) 105°, B Chlorcalcium 110°, C Chlorcalcium 112°, D salpeters. Kalk 112°, E Kali 118°, F kohlens. Kali 118°, G Chlorzink 130°, H Kali 108°, I dreibasischer Phosphorsäure 122°.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 93.

Unorganische Chemie.

Ueber die Constitution der Elemente im freien Zustande.

Piria (1) hat die Thatsachen und Betrachtungen zusammengestellt, welche dafür sprechen, dafs, der schon früher mehrfach von anderen Chemikern aufgestellten Ansicht gemäfs, jedes Element im freien Zustand als eine Verbindung gleichartiger Atome (Chlor als ClCl, Wasserstoff als HH u. s. w.) zu betrachten sei, und jede Bildung von Verbindungen aus verschiedenen Elementen nicht als ein blofses Zusammentreten der letzteren in Folge einfacher Verwandtschaft, sondern als auf Zersetzung der vorher bestandenen Molecule beruhend (Chlorwasserstoffbildung : ClCl + HH = ClH + ClH).

Ueber die Atomgewichte der Elemente und Regelmäfsigkeiten in denselben vgl. S. 23 ff.

Betrachtungen über die Metalloxyde.

A. Engelhardt (2) hat Betrachtungen über die Metalloxyde veröffentlicht, namentlich darüber, wie die Hydrate der einsäurigen Oxyde auf den Typus $\frac{H}{H}O_2$, die der zweisäurigen Oxyde auf den Typus $\frac{H_2}{H_2}O_4$ (worin 2 H z. B. durch 1 Pt oder Sn vertreten werden), die der drei-

(1) Cimento VI, 24. — (2) Petersb. Acad. Bull. XVI, 104; J. pr. Chem. LXXII, 298; Chem. Centr. 1857, 692.

säurigen Oxyde auf den Typus $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{H_3}O_6$ (worin H_3 durch Al_2, Fe_2 u. s. w. vertreten werden), und wie die wasserfreien einsäurigen Oxyde und auch die wasserfreien zweisäurigen (Pt z. B. wieder 2 H vertretend) auf den Typus $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}O_2$, die wasserfreien dreisäurigen Oxyde auf den Typus $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{H_3}O_6$ zu beziehen seien; ferner, wie von diesen Ansichten ausgehend man die Salzbildung zu betrachten habe. Das Wesentliche dieser Betrachtungsweise ist (1) schon früher durch Gerhardt (2) entwickelt worden.

Sauerstoff. Ueber Oxydations- und Reductionserscheinungen.

Debray (3) hat Untersuchungen mitgetheilt über die Einwirkung, welche Gemenge von einem oxydirenden und einem reducirenden Körper nach verschiedenen Verhältnissen auf Metalle und ihre Oxyde ausüben. Solche Gemenge (die im Folgenden gebrauchten Formeln geben die Zusammensetzung derselben sowohl nach Aequivalenten als nach Volumen der Bestandtheile) liefs er aus Wasserstoff und Wasserdampf (4) oder aus Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehen. Bei dem Ueberleiten der Gemenge 1 H + 1 HO oder 2 H + 1 HO oder 3 H + 1 HO über rothglühendes Eisenoxyd bildete sich stets Eisenoxydul, bei dem Ueberleiten von 4 H + 1 HO wurde das Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt, und wenn über das reducirte Eisen die Gemenge 3 H + 1 HO, 2 H + 1 HO

(1) Wie auch im Chem. Centr. 1857, 864 erinnert wird. — (2) Traité de chim. organ. IV, 616. — (3) Compt. rend. XLV, 1018; Instit. 1857, 417. — (4) Zur Herstellung der Gemenge von Wasserstoff und Wasserdampf in constanten Verhältnissen liefs Debray Wasserstoffgas durch Wasser, das auf der erforderlichen Temperatur erhalten wurde, streichen; das Gemenge von Wasserstoff und Wasserdampf trat dann durch eine so stark erwärmte Röhre, dafs eine Condensation von Wasserdampf nicht statt hatte, zu der Substanz, für welche die Einwirkung untersucht werden sollte. Wasserstoffgas durch Wasser von 82° (wo die Spannkraft des Wasserdampfs nahezu eine halbe Atmosphäre) geleitet gab z. B. das Gemenge 1 H + 1 HO, u. s. w.

oder 1 H + 1 HO geleitet wurden, trat keine Einwirkung ein. Das Gemenge 1 CO + 1 CO_2 reducirt das Eisenoxyd zu Oxydul; es wirkt auf metallisches Eisen nicht ein; es reducirt die Oxyde von Nickel, Kobalt und Zink zu Metall. Die rothen Oxyde von Wolfram und Molybdän (WO_2 und MoO_2) zersetzen bei der Rothglühhitze das Wasser und werden zu Wolframsäure und Molybdänsäure; diese Säuren werden durch Wasserstoff zu Metall reducirt, durch Gemenge von Wasserstoffgas und Wasserdampf zu niedrigeren Oxydationsstufen. Die Wolframsäure wird auch durch die Gemenge 1 CO + 1 CO_2 und 2 CO + 1 CO_2 zu rothem Wolframoxyd WO_2.

Verbrennung. Mac Keever (1) hatte 1825 aus von ihm angestellten Versuchen geschlossen, die Verbrennung von Kerzen gehe im Sonnenlichte langsamer vor sich als im Dunkeln. J. Le Conte (2) fand diese Behauptung nicht bestätigt; für Wachskerzen war, unter sonst gleichen Verhältnissen, die Menge des verbrannten Wachses im Dunkeln und in, selbst durch eine Linse etwas concentrirtem, Sonnenlicht für gleiche Zeiten gleich grofs. Le Conte erörtert noch, wie die Temperatur, der Barometerstand und der Dampfgehalt der Luft von Einflufs auf die Geschwindigkeit des Verbrennungsprocesses sein können, ohne indessen zu definitiven neuen Resultaten zu kommen.

Einen einfachen Apparat, aus dem Innern einer Kerzenflamme Gas abzusaugen, um die Brennbarkeit und den Stickstoffgehalt (3) desselben zu demonstriren, hat J. Nicklès (4) beschrieben.

Bunsen (5) machte Mittheilungen über die Verbrennungserscheinungen der Gase. Wir können hier, da ein gedrängterer Auszug aus diesen Untersuchungen sich nicht

(1) Annals of Philosophy, new series, X, 344; Schweigger's Journal XLVIII, 42. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIV, 317. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 289. — (4) J. pharm. [3] XXXI, 179. — (5) Gasometrische Methoden (Braunschweig 1857), 247.

wohl geben läfst, nur in Kürze über den Inhalt derselben berichten. Er erörtert zunächst die Verbrennungswärme der Gase, namentlich von Gasgemengen, dann ihre Verbrennungstemperatur, die Explosivität der Gase, die Entzündungstemperatur derselben und den Einflufs, welchen der Zusatz unverbrennlicher Gase zu einem verbrennlichen Gasgemenge bezüglich der Entzündbarkeit des letztern ausübt. Er untersucht in letzterer Beziehung namentlich, wie der Einflufs verschiedener unverbrennlicher Gase ein ungleich grofser ist (1), und kommt zu dem Resultat, dafs die Entzündungstemperatur eines Gasgemenges je nach der substantiellen Natur der vorhandenen, nicht selbst an der chemischen Verbindung theilnehmenden Gemengtheile veränderlich ist. Er knüpft hieran die Betrachtung, dafs die chemische Verwandtschaft die Resultirende der Anziehungskräfte ist, welche von *allen* im Bereich der chemischen Action vorhandenen Moleculen ausgeübt werden, mögen diese Molecule an den chemischen Verbindungen theilnehmen, oder nicht. Er stützt hierauf eine Erklärung der s. g. katalytischen Zersetzungen, bei welchen er die Wirkung der Contactsubstanzen als auf der Abänderung in dem Verwandtschaftseffect beruhend betrachtet, welche sie in der Berührung mit anderen Substanzen ausüben. (Platin schwächt in Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd die Verwandtschaft bis zum Zerfallen dieser Verbindung; die chemische Wirkung des Platins ist zunächst erschöpft, sobald die unmittelbar es berührende

Verbrennung.

(1) Bezüglich des ungleichen Einflusses, welchen verschiedene Gase durch Wärmeleitung und Strahlung ausüben, hebt Bunsen besonders hervor, dafs ein allmälig verstärkter galvanischer Strom von zwei gleichen Platindrähten, die er durchläuft und deren einer von Kohlensäuregas, der andere von Sauerstoffgas umgeben ist, stets den ersteren zuerst oder deutlich stärker zum Glühen bringt als den letzteren. Frühere Untersuchungen über den Einflufs des umgebenden gasförmigen Mittels auf das galvanische Glühen von Drähten vgl. im Jahresber. f. 1849, 211, f. 1852, 273.

Verbrennung. Schichte des Wasserstoffhyperoxyds zersetzt ist, und nur darauf, dafs durch fremde Kräfte, wie Schwere, Expansivkraft u. a., die Zersetzungsproducte entfernt und stets neue Mengen Wasserstoffhyperoxyd mit dem Platin in Berührung gebracht werden, beruht es, dafs unbegrenzte Mengen dieser Verbindung durch eine kleine Menge Platin zersetzt werden können.) Endlich erörtert Bunsen noch, dafs, wenn in einem Gemenge von Sauerstoff mit zwei im Ueberschufs vorhandenen brennbaren Gasen die Verbrennung eingeleitet wird, sich stets zwei Verbrennungsproducte in solchen Mengen bilden, dafs diese in einfachen Atomverhältnissen stehen; wir haben diese Resultate von Bunsen's Versuchen bereits im Jahresber. f. 1851, 306 besprochen.

Ozon. Nach einer bis jetzt nur vorläufig und auszugsweise bekannt gewordenen Untersuchung von Th. Andrews und P. G. Tait (1) wäre das spec. Gewicht des ozonisirten Sauerstoffs das vierfache von dem des gewöhnlichen. Das Resultat wurde erhalten durch Ermittelung der Volumveränderung, welche ozonhaltiger Sauerstoff in einem mit Schwefelsäure abgesperrten Gefäfs erlitt, wenn das in ihm enthaltene Ozon durch Erhitzen in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt wurde; auf die Menge des Ozons, welche in dem dem Versuch unterworfenen Sauerstoffgas enthalten war, wurde geschlossen aus dem Ozongehalt anderer gleichzeitig und in derselben Weise aufgesammelten Portionen des electrolytisch entwickelten ozonhaltigen Sauerstoffs. Nach Andrews u. Tait's Angabe enthielt der bei der Electrolyse von 8 Th. Wasser auf 1 Th. Schwefelsäure entwickelte Sauerstoff durchschnittlich $^1/_{350}$ seines Gewichts

(1) Proceedings of the Lond. R. Soc. VIII, 498; Chem. Gaz. 1857, 319; Phil. Mag. [4] XV, 146; Ann. Ch. Pharm. CIV, 128; Pogg. Ann. CII, 625; Ann. ch. phys. [3] LII, 333. Marignac (Arch. ph. nat. [nouvelle période] I, 81) betrachtet das Resultat dieser Untersuchungen als sehr unwahrscheinlich.

an Ozon, der durch Electrolyse einer Mischung gleicher Volume Wasser und Schwefelsäure entwickelte etwa doppelt so viel.

Bezüglich der Bestimmung des in der Luft enthaltenen Ozons durch die Färbung von Papier, das mit Jodkaliumstärkekleister bestrichen ist, verglich Bérigny (1) verschiedene solche Papiere, Schönbein'sches, Lerebours'sches, Moffat'sches und Jame'sches, und besprach die Ungleichheiten der Angaben derselben, die Vorzüge des Jame'schen Reagenspapiers und die Schwierigkeiten, überhaupt in dieser Weise übereinstimmende und sichere Resultate zu erhalten. — Auch J. Pless und V. Pierre (2) haben die Unsicherheit, den Ozongehalt der Luft mittelst s. g. ozonometrischer Papiere zu ermitteln, ausführlich erörtert; sie selbst versuchten den Ozongehalt der Luft zu bestimmen durch Ueberleiten derselben über Jodkaliumkleisterpapier und Ermittelung des aus dem Jodkalium freigewordenen Jods mittelst titrirter Lösungen von schwefliger Säure und Jod. Ein Versuch, wo die organischen Substanzen der Luft durch schwefelsäurehaltige Chromsäure zurückgehalten waren, ergab ihnen auf 255 Liter Luft 0,02 Milligrm. Ozon. Pless und Pierre haben weiter noch Versuche über Ozonbildung angestellt; die Resultate derselben geben wir unten (3). — Zenger (4), welcher

(1) Compt. rend. XLIV, 1104. — (2) Wien. Acad. Ber. XXII, 211. — (3) Nach Pless und Pierre erfolgt die Ozonbildung durch sich oxydirenden Phosphor in sehr kurzer Zeit, vielleicht momentan, sofern man um so weniger Ozon erhalte, je langsamer die Luft um den Phosphor erneuert wird; dieselbe Verminderung der Ozonmenge trete ein, wenn in einem Raume, in dem gar kein oder nur ein sehr beschränkter Luftwechsel stattfindet, eine zu grofse Menge Phosphor sich befindet. Die Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf fanden sie zur Ozonbildung durch Phosphor nicht unumgänglich nöthig, die Ozonbildung durch Phosphor aber immer von Salpetersäurebildung begleitet. Bei der Oxydation der organischen Stoffe der Ackererde bilde sich Ozon, und hierauf und auf dem gleichzeitigen Vorhandensein von Ammoniak beruhe die Bildung von salpeters. Salzen in den höheren Schichten des Ackerbodens. — (4) Wien. Acad. Ber. XXIV, 78.

Ozon. gleichfalls die ozonometrischen Papiere verwirft, suchte den Ozongehalt der Luft aus der Menge des Jods zu bestimmen, welches bei der Einwirkung ozonhaltiger Luft auf verdünnte Jodwasserstoffsäure (durch Zerlegung reiner Jodcalciumlösung mittelst Phosphorsäure und Decantiren der Flüssigkeit erhalten) aus dieser frei wird; auf die Menge des freien Jods schlofs er, nach Zusatz von etwas Stärkekleister zu der Flüssigkeit, entweder aus der zur Entfärbung derselben nöthigen Menge von unterschwefligs. Kalk oder durch Vergleichung der Farbenintensität mit der gleich dicker Schichten von Flüssigkeiten, welche durch Stärkekleister und bekannte Mengen von Jod in verschiedenem Grade gefärbt waren (diesen, eine Farbenscala zur Vergleichung abgebenden Flüssigkeiten substituirte Zenger gleich intensiv gefärbte Lösungen von schwefels. und Kupferoxyd-Ammoniak, da letztere die Farbe halten). In 15 (an Wintertagen angestellten) Versuchen bestimmte Zenger den Ozongehalt der Luft zu 0,002 bis 0,01 Milligrm. Ozon in 100 Liter Luft. — Houzeau (1) stützt ein Verfahren zur Erkennung und Bestimmung des Ozons auf das Ausscheiden von Kali aus Jodkalium durch dasselbe. Zur Erkennung des Ozons in Luft läfst er diese zuerst durch Wasser, das mit etwas weinrother Lackmustinctur gefärbt ist, und dann durch eine eben so gefärbte Lösung von neutralem Jodkalium streichen; ist die Luft ozonhaltig, so tritt bräunlich- oder grünlich-blaue Färbung der Jodkaliumlösung ein, ohne dafs die Färbung des Wassers sich verändert; wird bei Ozongehalt der Luft die Reaction durch gleichzeitigen Säuregehalt verhindert, so giebt sich dieser durch zwiebelrothe Färbung des Wassers zu erkennen. Zur Bestimmung des Ozons in der Luft läfst Houzeau diese durch sehr verdünnte Jodkaliumlösung, die mit einer

(1) Compt. rend. XLV, 873; Instit. 1857, 413; J. pharm. [3] XXXIII, 115.

bekannten Menge Schwefelsäure versetzt ist, streichen (1), treibt nachher das frei gewordene Jod durch Kochen der Flüssigkeit bis zur Entfärbung aus, und ermittelt durch Titriren, wieviel freigewordenes Kali die Schwefelsäure theilweise neutralisirte.

Ozon.

Fr. Neumann (2) zog aus den bisher, mittelst ozonometrischer Papiere, angestellten Beobachtungen über den Ozongehalt der Luft die Schlufsfolgerungen : die Luftelectricität, als Quelle des atmosphärischen Ozons, halte mit demselben gleichen Gang; die Intensität des Windes vermehre die Ozonreaction; Temperatur und Ozongehalt stehen zu einander im umgekehrten Verhältnisse; niederer Barometerstand und starker Ozongehalt fallen in der Regel zusammen.

Schönbein (3) veröffentlichte Ansichten und Versuche über das Verhalten des Bittermandelöls zum Sauerstoff. Er zeigt, dafs auch dieses flüchtige Oel den gewöhnlichen Sauerstoff im Sonnenlicht zu ozonisirtem umzuwandeln vermag, dafs aber das gebildete Ozon alsbald zur Oxydation des Bittermandelöls, unter Bildung von Benzoësäure, verwendet wird. Er erörtert, wie alle Oxydationen auf der vorgängigen Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon beruhen.

Wasserstoff.

G. Osann hatte früher (4) wiederholt Mittheilungen darüber gemacht, dafs der electrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff eine gröfsere reducirende Wirksamkeit besitze, als das gewöhnliche Wasserstoffgas; er hatte die erstere, activere Modification des Wasserstoffs, im Gegensatz zum Ozon-Sauerstoff, als Ozon-Wasserstoff bezeichnet. Er ist

(1) Nach Houzeau wirken Schwefelsäure und Jodkalium in sehr grofser Verdünnung selbst beim Erhitzen nicht auf einander ein. — (2) Pogg. Ann. CII, 614. — (3) Ann. Ch. Pharm. CII, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 481; Ann. ch. phys. [3] LII, 221. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 316; f. 1854, 286 f.; f. 1855, 292; f. 1856, 273.

jetzt (1) zu dem Ergebnifs gekommen, dafs zum Gelingen der Darstellung des Ozon-Wasserstoffs eine Mischung von Wasser mit einem frisch erhaltenen Destillat rauchenden Nordhäuser Vitriolöls angewendet werden mufs; bleibe die Mischung tagelang stehen, so verliere sie die Eigenschaft, bei der Electrolyse Ozon-Wasserstoff zu geben. Ferner hat Osann noch einen Versuch mitgetheilt, wonach auch das pulverförmige Platin die Eigenschaft besitzt, das gewöhnliche Wasserstoffgas in activen Ozon-Wasserstoff umzuwandeln.

Ueber die reducirenden Wirkungen des electrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffs im Entstehungszustande vgl. auch S. 57.

Wasser.

Bertin (2) hat Versuche darüber beschrieben, dafs in einem Voltameter, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff gemischt entwickelt werden, eine Vereinigung beider Gase zu Wasser eintritt, sobald die (meistens aus Platin bestehenden) Zersetzungsplatten bis zu einer gewissen Höhe über das angesäuerte Wasser und in das Knallgas hinein ragen. Die Vereinigung kann bei starkem Strom eine explosionsartige sein, bei schwächerem Strom ist sie eine allmälige.

Langlois (3) hat die Zersetzung des Wassers durch glühende Kohle einer neuen Untersuchung unterworfen. Das Gas, welches bei dem Ueberleiten von Wasserdampf

(1) Verhandl. d. Würzburger phys.-med. Gesellschaft VIII, 180; J. pr. Chem. LXXI, 355; Chem. Centr. 1857, 567. Vgl. J. Löwenthal's Bemerkungen in J. pr. Chem. LXXIII, 116. — (2) Compt. rend. XLIV, 1273, XLV, 820; Instit. 1857, 205, 412; Ann. ch. phys. [3] LI, 450; Arch. ph. nat. XXXV, 216; Pogg. Ann. CII, 635; J. pr. Chem. LXXI, 320; Chem. Centr. 1856, 607; Phil. Mag. [4] XIV, 235. Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 285. — (3) Ann. ch. phys. [3] LI, 322; Dingl. pol. J. CXLVII, 445. Die Resultate früherer Untersuchungen und namentlich, dafs das Sumpfgas aus der angewendeten Kohle stammt und nicht ein wesentliches Product der Zersetzung des Wassers durch Kohle ist, vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 540.

Wasser.

über vorher ausgeglühte, in einer Porcellanröhre bis zum Rothglühen erhitzte Holzkohle erhalten wurde, ergab während der Dauer Eines Versuchs stets nahezu dieselbe Zusammensetzung : (nach Absorptionsanalysen) 58,6 bis 60,5 pC. Wasserstoffgas, 19,3 bis 26,0 Kohlenoxydgas, 15,3 bis 20,3 pC. Kohlensäuregas. Als die Röhre mit den Kohlen bis zum Hellrothglühen erhitzt war, enthielt das Gas (nach Absorptions- und Verbrennungsanalysen) 49,6 pC. Wasserstoffgas, 42,2 pC. Kohlenoxydgas, 6,0 pC. Kohlensäuregas und 2,2 pC. Sumpfgas. Als statt der Holzkohlen Coaks, die vorher unter einer Sanddecke ausgeglüht worden waren, angewendet wurden, enthielt das bei dem Ueberleiten von Wasserdampf erzeugte Gas 54,5 pC. Wasserstoffgas, 31,9 pC. Kohlenoxydgas, 12,0 pC. Kohlensäuregas und 1,6 pC. Sumpfgas. Die Menge des Kohlenoxydgases war nicht kleiner, als die Länge der Kohlenschichte, über die der Wasserdampf strich, kleiner genommen wurde; bei dem Ueberleiten von Wasserdampf über Eine, nicht über 2 Centimeter grofse Kohle bei Glühhitze enthielt das Gas 54,3 pC. Wasserstoffgas, 35,4 pC. Kohlenoxydgas, 8,6 pC. Kohlensäuregas und 1,7 pC. Sumpfgas. — Langlois theilt weiter noch Versuche mit über die schädliche Einwirkung solchen Gases auf den Organismus.

Kohlenstoff.

Stenhouse (1) empfiehlt als Surrogat für Thierkohle, zum Entfärben von Flüssigkeiten, feingepulverte Holzkohle mit einer Lösung von schwefels. Thonerde zu digeriren, so dafs erstere $7^1/_2$ pC. Thonerde aufnimmt (2), und sie dann bei Luftabschlufs bis zur Verjagung des Wassers und der Schwefelsäure zu glühen; solche Kohle, welche z. B. für die Reinigung der Weinsäure- und Citronsäurelösungen der gewöhnlichen Knochenkohle und selbst der mit Salz-

(1) Pharm. J. Trans. XVI, 363; Ann. Ch. Pharm. CI, 243; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 112; Chem. Centr. 1857, 358; J. pharm. [3] XXXI, 373. — (2) Bei gröfserem Gehalt an Thonerde zeigte sich keine Zunahme des Entfärbungsvermögens.

Kohlenstoff.

säure ausgewaschenen an entfärbendem Vermögen gleichkomme, könne zur Entfärbung aller Flüssigkeiten dienen, welche die geglühte Thonerde nicht auflösen. Ein anderes Surrogat für die Knochenkohle erhält man durch Tränken von gepulverter Holzkohle mit einer Lösung von basisch-phosphors. Kalk in Salzsäure, so dafs die Kohle 7½ pC. des Salzes aufnimmt, und Austreiben des Wassers und der Salzsäure durch Glühen. Ein Surrogat für gereinigte (mit Salzsäure ausgezogene) Knochenkohle bereitet Stenhouse durch Schmelzen von 1 Th. Pech, Zusatz von 2 Th. Theer, Einrühren von 7 Th. Kalkhydrat, Erhitzen unter stetem Umrühren bis die Masse zu einem feinen Pulver geworden ist, Verkohlen desselben bei Luftabschlufs, und Auswaschen mit Salzsäure und dann mit reinem Wasser; die so erhaltene sehr poröse Kohle zeigte für Farbholzdecocte ein weit gröfseres Entfärbungsvermögen, als gereinigte Knochenkohle. — Stenhouse fand bestätigt, dafs jede unter den verschiedenen Arten entfärbender Kohle auf besondere Flüssigkeiten vorzugsweise einwirkt. Er theilt die entfärbenden Kohlen in drei Klassen : solche, welche nur durch die Flächenwirkung der reinen Kohle färbende Substanzen aus den Lösungen abscheiden; solche, welche durch den Gehalt an Basen oder Salzen (Thonerde oder phosphors. Kalk z. B.) wirken; und solche, bei welchen diese beiden Arten der Wirksamkeit sich äufsern. Zur Unterstützung dieser Ansicht führt er an, dafs nach der Einwirkung auf Campecheholzdecoct die reine Kohle (gereinigte Thierkohle oder das aus Theer dargestellte Surrogat) bei dem Auswaschen mit verdünntem wässerigem Ammoniak dieses fast schwarz gefärbt ablaufen läfst, die gewöhnliche Knochenkohle hingegen dem Ammoniak eine weniger dunkle und die thonerdehaltige Kohle ihm nur eine strohgelbe Färbung mittheilt. Noch hat er einige Versuche über das Absorptionsvermögen verschiedener Arten Kohle für Ammoniakgas, kohlens. und salzs. Gas mitgetheilt.

Kohlens. Salze.

Damour (1) machte Mittheilungen über die künstliche Bildung gewässerter kohlens. Salze von Erden und schweren Metallen. Sein Verfahren bestand darin, auf frisch gefällte Oxyde oder kohlens. Salze, die in Wasser suspendirt waren, in einem Apparat, wie er zur Darstellung von künstlichem Sauerwasser dient, Kohlensäure einwirken und aus der so entstehenden Lösung durch Aussetzen derselben an die Luft oder durch Aufbewahren in unvollständig verschlossenen Gefäfsen Kohlensäure allmälig entweichen zu lassen. Die Resultate haben den Kreis des bisher Bekannten nicht erweitert; in deutlichen Krystallen wurde nur gewässerte kohlens. Magnesia $MgO, CO_2 + 4 HO$ (2) erhalten; aus den Auflösungen der kohlens. Salze von Eisenoxydul, Zinkoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd oder Kupferoxyd schied sich bei dem allmäligen Entweichen der Kohlensäure das kohlens. Salz in Form von Häutchen oder amorphen Flocken ab; in einigen Fällen glaubte Damour mikroscopische Krystalle wahrzunehmen.

Bineau (3) hat Bemerkungen über die Lösungen einiger kohlens. Salze und namentlich des kohlens. Kalkes veröffentlicht. Nach seinen Versuchen löst 1 Liter Wasser etwa 0,016 oder 0,02 Grm. einfach-kohlens. Kalk, und die Löslichkeit dieses Salzes nimmt nicht erheblich mit der Temperatur zu. Ist der Kalk als zweifach-kohlens. Salz gelöst und enthält das Wasser mehr als 2 oder 3 Zehntausendtheile kohlens. Kalk, so entweicht an der Luft Kohlensäure und kohlens. Kalk scheidet sich aus; beträgt aber die Menge des in Wasser gelösten kohlens. Kalks $^1/_{10000}$ oder weniger, so hält dieser so viel Kohlensäure, als zur Bildung von zweifach-kohlens. Kalk nöthig ist, so fest zurück, dafs diese Kohlensäure bei den gewöhnlichen Temperaturen selbst im leeren Raume nicht oder doch nur sehr

(1) Compt. rend. XLIV, 561; Instit. 1857, 86; J. pr. Chem. LXXI, 375; Chem. Centr. 1857, 494; Phil. Mag. [4] XIII, 388. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 344. — (3) Ann. ch. phys. [3] LI, 290.

Kohlens. Salze. langsam entweicht. Ein geringer Gehalt an einfach-kohlens. Kalk giebt nach Bineau dem Wasser das Vermögen, Kohlensäure aus der Luft in gröfserer Menge aufzunehmen (1) und dieselbe fester zu halten, als dies bei reinem Wasser der Fall wäre; er erörtert die Wichtigkeit dieses Verhaltens des kohlens. Kalks für die Verbreitung der Kohlensäure in dem natürlich vorkommenden Wasser (2). In einer Mischung der Lösungen von zweifach-kohlens. Alkalien und von schwefels. Kalk tritt, auch wenn keine Kohlensäure entweichen kann, allmälig eine Ausscheidung von kohlens. Kalk ein. — 1 Liter Wasser löst nach den neueren Versuchen Bineau's 0,021 Grm. kohlens. Baryt und 0,010 Grm. kohlens. Strontian. 1 Liter Wasser löst von $^{3}/_{4}$-kohlens. Magnesia etwa 0,06 Grm.; bezüglich dessen, was Bineau über die Löslichkeit und das Verhalten der einfach- und der zweifach-kohlens. Magnesia anführt, heben wir hier nur hervor, dafs nach ihm alle kohlens. Salze der Magnesia sich mit Kalksalzen ebensowenig in Lösung vertragen, als es die entsprechenden kohlens. Salze von Kali oder Natron thun.

Bor. Wöhler und H. Sainte-Claire Deville haben ihre gemeinsamen Untersuchungen über das Bor, deren erste Resultate im Jahresber. f. 1856, S. 277 ff. besprochen wurden, weiter fortgesetzt (3). — Das *krystallisirte* (diamantartige) *Bor*, dessen Darstellung und Eigenschaften früher bereits angegeben wurden, zeigt verschiedene Farben, von der dunkelgranatrothen, so dafs es selbst in dünnen Schich-

(1) Bineau bemerkt, dafs auch verdünnte Lösungen von kohlens. Natron bei dem Durchleiten gewöhnlicher atmosphärischer Luft etwas Kohlensäure unter Bildung von saurem Salz absorbiren. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 333. — (3) Abhandl. der k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, VII; Ann. Ch. Pharm. CI, 347; Pogg. Ann. C, 635; J. pr. Chem. LXXI, 33; Chem. Centr. 1857, 289; Compt. rend. XLIV, 342; Instit. 1857, 49; J. pharm. [3] XXXI, 241; Cimento V, 296. Später, zusammen mit den früheren Untersuchungen und den im Folgenden besprochenen, Ann. ch. phys. [3] LII, 63.

ten undurchsichtig ist, bis zur honiggelben, wo es fast farblos ist; auch die Härte ist bei verschiedenen Krystallen ziemlich verschieden, doch stets weit gröfser als die des Corunds; das spec. Gew. (welcher Varietät?) wurde = 2,68 gefunden. Zugleich mit der Farbe ist die Zusammensetzung eine sich etwas ändernde; Wöhler und Deville unterscheiden namentlich drei Varietäten des krystallisirten Bors (bezüglich der Krystallform vgl. S. 89 f.) : *1.)* Metallglänzende Blätter, deren Glanz dem des Diamants wenigstens nahe kommt. Dieses Bor sieht schwarz und undurchsichtig aus, ist jedoch in den dünneren Theilen eines Krystalls durchscheinend; ein sehr deutlicher Blätterdurchgang macht die Krystalle ziemlich zerbrechlich. Die Härte ist so bedeutend, dafs Diamant geritzt wird; doch scheint die Härte nicht ganz so grofs als die des Diamants zu sein. Diese Varietät des Bors bildet sich jedesmal, wenn man bei der Darstellung desselben die Borsäure und das Aluminium nur kurze Zeit in Berührung läfst und wenn die Operation bei niedriger Temperatur vor sich geht; doch scheinen die Bedingungen für die Bildung noch nicht definitiv festgestellt zu sein. Es wurden darin 97,6 pC. Bor und 2,4 pC. Kohlenstoff gefunden; bezüglich der Ausführung der Analyse verweisen wir auf die Abhandlung. *2.)* Farblose und durchsichtige Krystalle, welche zu langen ausgezackten Prismen an einander gereiht sind. Dieses Bor ist im höchsten Grade diamantglänzend, doch etwas weniger hart als die vorhergehende Varietät, und scheint auch bei lange andauernder Einwirkung von Säuren, namentlich von Königswasser, oberflächlich etwas angegriffen zu werden; es wird jedesmal erhalten, wenn man Borsäure mit einem Ueberschusse von Aluminium in einem Kohletiegel lange Zeit sehr stark (mindestens 5 Stunden lang auf Nickelschmelzhitze) erhitzt. Die Zusammensetzung dieser Varietät war sehr schwankend; schöne ausgewählte Krystalle ergaben 89,1 pC. Bor, 4,2 Kohlenstoff und 6,7 Aluminium. *3.)* Die härteste Varietät des Bors wird erhalten, indem

Bor. man wiederholt überschüssige Borsäure auf Aluminium bei einer so hohen Temperatur einwirken läfst, dafs die Borsäure sehr rasch verflüchtigt wird. Um 1 bis 2 Grm. dieser Varietät zu erhalten, mufs man in verschlossenen Gefäfsen, in Apparaten von dichter Kohle, 20 bis 30 Grm. Borsäure verdampfen und jedesmal 2 bis 3 Stunden lang erhitzen. In dem Tiegel bleibt eine bläsige Masse von rother, in's Hell-Chocoladefarbige ziehender Farbe, welche mit sehr stark glänzenden Borkrystallen überzogen ist, die durch Behandlung mit Natron und Salzsäure von Eisen oder anderen Metallen und von Aluminium zu befreien sind; vollständige Befreiung von Thonerde war nicht möglich, so dafs auch eine Analyse dieser Bor-Varietät nicht auszuführen war. Diese Art Bor zeigt sich unter dem Mikroscop als ganz und gar aus kleinen Krystallen zusammengesetzt; auch das blofse Auge nimmt Kryställchen wahr, die indessen nicht mefsbar sind. Die Härte dieser Varietät steht der des Diamants nicht nach. — Deville und Wöhler erörtern noch die Nothwendigkeit der Annahme, dafs der in dem krystallisirten Bor gefundene Kohlenstoff als Diamant darin enthalten sein mufs; ferner, dafs in den verschiedenen Varietäten der Gehalt an fremden Bestandtheilen (der Aluminiumgehalt kann zwischen 0 und 13 pC. schwanken) nur als auf einem Zusammenkrystallisiren des Bors mit Kohlenstoff oder Aluminium nach veränderlichen Verhältnissen beruhend zu betrachten sei, nicht aber sei hier die Existenz besonderer Verbindungen nach bestimmten Zusammensetzungsverhältnissen anzunehmen.

Die krystallographische Untersuchung der von Wöhler und Deville erhaltenen Borkrystalle hat, aufser den eben genannten Forschern, Sella und Sartorius von Waltershausen beschäftigt, welche gleichzeitig eingehende Arbeiten über diesen Gegenstand ausgeführt haben. Wir können von den ausführlichen hierüber veröffentlichten Abhandlungen nur kurz die wichtigsten Resultate hervorheben. Wöhler und Deville haben in den frühe-

ren (1) Mittheilungen, wo sie die verschiedenen Varietäten des krystallisirten Bors kennen lehrten, geäufsert, denselben scheine dieselbe Krystallform zuzukommen; an der Varietät *2)* bestimmten sie quadratische Form, die Combination P . 2P . ∞P . ∞P∞, für P das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,577, die Neigung P : P in den Endkanten = 126° 58′, in den Seitenkanten = 77° 50′. Später (2) liefsen sie es dahin gestellt sein, ob nicht die Varietät *1)* eine wesentlich andere, vielleicht reguläre Krystallform habe. — Dafs die quadratisch krystallisirte Varietät des Bors mit dem Zinn grofse Uebereinstimmung der Axen- und Winkelverhältnisse zeigt, wenn man an den electrochemisch erhaltenen Zinnkrystallen, welche Miller (3) untersuchte, die bisher als 3P betrachteten Flächen als 2P deutet, haben Sella und Sartorius von Waltershausen bemerkt. — Sella fand, wie er in einer ersten Abhandlung (4) mittheilt, an Borkrystallen gleichfalls die quadratische Combination P . 2P . ∞P . ∞P∞, für P das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,57619, die Neigung P : P in den Endkanten = 126° 56′, in den Seitenkanten = 78° 21′, 2P : 2P in den Endkanten = 105° 52′, in den Seitenkanten = 116° 56′. In einer zweiten Abhandlung (5) giebt er als Resultate seiner Untersuchung der drei von Wöhler und Deville unterschiedenen Borvarietäten Folgendes an. Die Krystalle der Varietäten *2)* und *3)* zeigen die beschriebene quadratische Form, und Sella lehrt noch neue Flächen (P∞ und 2P2) und verwickelte Zwillingsbildungen (mit P∞ oder 3P∞ als Zusammen-

(1) S. 86 unter (3) genannten. — (2) Ann. ch. phys. [3] LII, 75. — (3) Phil. Mag. [3] XXII, 263; Pogg. Ann. LVIII, 660. — (4) Sulle forme cristalline di alcuni sali di platino e del boro adamantino, in Memorie della R. Accademia delle scienze di Torino [2] XVII; Cimento V, 50; Pogg. Ann. C, 646. — (5) Seconda memoria sulle forme cristalline del boro adamantino, in demselben Band der Turiner Denkschriften; Cimento VII, 5; vorläufige Mittheilung der Resultate in der Gazzetta Piemontese 1857, Nr. 145.

Bor. setzungsfläche) kennen. Er ist aber geneigt, diese quadratischen Krystalle nicht als aus reinem Bor bestehend zu betrachten, sondern sie als einer bestimmten Verbindung von Bor, Kohlenstoff und Aluminium zugehörig anzusehen, und hiernach bezweifelt er auch, dafs das reine Bor dimorph sei und dafs man einen Isomorphismus des Bors mit dem Zinn annehmen dürfe. Bor im isolirten Zustand constituire die von Wöhler und Deville unterschiedene Varietät *1)*, und wahrscheinlich sei, was diese Chemiker graphitartiges Bor nannten (1), nichts anderes als dieselbe Varietät in Form sehr dünner Blättchen. Bezüglich des Krystallsystems dieser Varietät ist Sella nicht zu bestimmten Resultaten gekommen; die manchmal sechseckigen, manchmal monoklinometrischen Habitus zeigenden dünnen Krystalle liefsen sich nach den an ihnen gemessenen Winkeln auf reguläre Krystallformen zurückführen, aber nach dem Habitus und der Einwirkung auf das polarisirte Licht wären sie als monoklinometrische Combinationen zu betrachten. — Sartorius von Waltershausen (2) hat eine grofse Zahl von Borkrystallen untersucht; er fand sämmtliche Varietäten, die schwarzen wie die helleren Borkrystalle, auf quadratische Krystallformen zurückführbar, bei einzelnen Krystallen allerdings den Habitus durch ungleiche Flächenausbildung oder Hemiëdrie und Zwillingsbildung sehr verändert. Nach seinen Messungen ist im Mittel (die Hauptaxe scheint bei den dunkleren Varietäten etwas gröfser zu sein, als bei den helleren) für P das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,57556, die Neigung der Flächen in den Endkanten = 126° 59′, in den Seitenkanten = 78° 17′; er beobachtete noch das Auftreten von 2P, $^{7}/_{4}$P (welche Pyramide einem Reguläroctaëder sehr nahe kommt), $^{7}/_{5}$P, $^{4}/_{5}$P, $^{7}/_{10}$P. Von allen drei Varietäten des s. g. diamantartigen Bors unterscheidet sich das graphitartige auch in

(1) Jahresber. f. 1856, 279. — (2) Ueber die Krystallformen des Bors, in d. Abhandl. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, VII.

der Krystallform; Sartorius betrachtet es nach seiner Untersuchung bestimmt als hexagonal krystallisirend.

Weiter fortgesetzte Untersuchungen von Wöhler und Deville über das Bor (1) haben Folgendes ergeben. *Amorphes Bor* läfst sich in gröfserer Menge leicht in der Art erhalten, dafs man 10 Th. gröblich gepulverter, vorher geschmolzener wasserfreier Borsäure mit 6 Th. Natrium in kleinen Stücken rasch mengt, das Gemenge in einen zum vollen Glühen erhitzten gufseisernen Tiegel giebt und sogleich noch 4 bis 5 Th. schwach geglühtes Chlornatrium darauf schüttet, dann den Tiegel bedeckt, nach beendigter Reaction die Masse, welche reducirtes Bor in einem flüssigen Gemenge von Borsäure, bors. Natron und Chlornatrium vertheilt enthält, mit einem Eisenstabe umrührt, sofort in eine grofse Menge mit Salzsäure angesäuerten Wassers ausgiefst, das Bor abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser auswascht und es auf porösen Steinen bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Das so erhaltene grünlich-braune amorphe Bor zeigt beim Erhitzen in einem Strome von getrocknetem Wasserstoffgas in einzelnen Theilen (nie in der ganzen Masse) ein ziemlich lebhaftes Verglimmen und scheint hier dunkler und dichter zu werden. Zur *Ueberführung des amorphen Bors in krystallisirtes* füllt man einen kleinen hessischen Tiegel dicht mit ersterem an, bohrt ein Loch in das fest eingestampfte Bor, stellt eine 4 bis 6 Grm. schwere Aluminiumstange hinein, stellt den Tiegel in einen gröfseren, füllt den Zwischenraum mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver, verschliefst und verklebt den äufseren Tiegel und erhitzt ihn $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang auf Nickelschmelzhitze; das Aluminium löst das Bor und scheidet es bei dem Erkalten krystallinisch aus; nach dem

(1) Compt. rend. XLV, 888; Instit. 1857, 389; Ann. Ch. Pharm. CV, 67; J. pr. Chem. LXXII, 284; Chem. Centr. 1857, 945. Vollständiger, zusammen mit den vorhergehenden Untersuchungen, Ann. ch. phys. [3] LII, 63.

Erkalten zeigt das Aluminium an der Oberfläche Borkrystalle und durch Auflösen desselben erhält man die eingeschlossenen Borkrystalle, die besonders schön und grofs sind, zugleich mit graphitartigem Bor in dünnen undurchsichtigen sechsseitigen Tafeln von blasser Kupferfarbe, die sich von den ersteren Krystallen leicht durch Schlämmen trennen lassen. Das Bor scheint bei so hoher Temperatur etwas flüchtig zu sein. — Bei diesen Versuchen zeigte sich das von dem Aluminium nicht aufgenommene Bor in eine graue etwas zusammengesinterte, im Wesentlichen aus *Stickstoffbor* (1) bestehende Masse umgewandelt, durch die Einwirkung des die Tiegel durchdringenden Stickstoffs der Ofenluft. Da, wo das Stickstoffbor das Aluminium berührt, zeigt es Drusen mikroscopischer farbloser Krystalle, die wahrscheinlich krystallisirtes Stickstoffbor sind, aber sich nicht frei von der übrigen Masse zur Untersuchung erhalten liefsen. Wird amorphes Bor, das vorher in einem bedeckten Porcellantiegel zum schwachen Glühen erhitzt worden war, in einer Röhre in einem Strom von trockenem Ammoniakgas, wenn alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, zum schwachen Glühen erhitzt, so zerlegt es unter lebhafter Feuererscheinung das Ammoniak, läfst den Wasserstoff desselben frei werden und wird zu hellgrauem Stickstoffbor. Die ungewöhnliche Affinität des Bors zum Stickstoff zeigt sich auch darin, dafs bei dem Ueberleiten von getrocknetem Stickgas über ein Gemenge von Borsäure mit $^1/_4$ ihres Gewichts an reiner Kohle, das in einer Porcellanröhre bis zum stärksten Weifsglühen erhitzt wird, die Borsäure vollständig in weifses unschmelzbares Stickstoffbor umgewandelt wird (2). — Wird amorphes Bor in Was-

Borverbindungen.

(1) Wöhler's Untersuchung des Stickstoffbors vgl. im Jahresber. f. 1850, 279. — (2) Wöhler und Deville heben noch hervor, dafs mit der Fähigkeit des Bors, den Stickstoff der Atmosphäre direct in eine Verbindung überzuführen, aus welcher er wieder in Form von Ammoniak entwickelt werden kann, vielleicht das Vorkommen von Ammoniaksalzen

Borverbindungen.

serdampf bis zum Rothglühen erhitzt, so erfolgt unter Erglühen Zersetzung des Wassers und Bildung von Borsäure, die zum Theil auf dem Bor schmilzt und seine vollständige Oxydation verhindert, zum Theil vom Bor weit entfernt zu wasserhaltigen Krystallen sublimirt. Amorphes Bor, in Schwefelwasserstoffgas bis zu gelindem Glühen erhitzt, zersetzt dieses ohne Feuererscheinung, unter Bildung eines weifsen, glasartig geschmolzenen Sublimats von *Schwefelbor* (vielleicht auch einer Verbindung von Schwefelbor mit Schwefelwasserstoff), welcher durch Wasser mit Heftigkeit zu Borsäure und Schwefelwasserstoff umgewandelt wird; wo das Bor lag, findet sich ein zusammengesintertes braunes Gemenge von Schwefelbor und unverändertem Bor. — Amorphes Bor zersetzt Chlorwasserstoffgas bei schwacher Rothglühhitze langsam, unter Bildung von *Chlorbor* BCl_3. Letztere Verbindung, die sich in gröfserer Menge durch Erhitzen von amorphem Bor in einem Strom von getrocknetem Chlorgas erhalten läfst, ist in einer Kältemischung condensirbar; durch Rectification über Quecksilber gereinigt ist sie eine leichtbewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,35 sp. G. bei 17° (?), welche ihr Volum

neben Borsäure, da wo letztere als vulkanisches Sublimationsproduct und in Fumarolen auftritt, in Zusammenhange steht. — Bezüglich des Verhaltens des Bors zu Stickstoff und den Oxyden des letzteren haben Wöhler und Deville (Compt. rend. XLVI, 185; Instit. 1858, 25; J. pr. Chem. LXXIII, 255; theilweise Ann. Ch. Pharm. CV, 259) noch Folgendes angegeben. Amorphes Bor verbrennt beim Erhitzen unter Luftzutritt zu einem Gemenge von Borsäure und Stickstoffbor, ebenso bei dem Erhitzen in Stickoxydulgas. Wird amorphes Bor in einem Strom von trockenem Stickoxydgas noch nicht bis zum Glühen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt unter blendender Feuererscheinung zu einem Gemenge von Borsäure und Stickstoffbor ($5B + 3NO_2 = 2BO_3 + 3NB$). Das graphitartige und das diamantartige Bor zersetzen bei einer Hitze, bei welcher Glas erweicht, das Stickoxydgas nicht. — Despretz (Compt. rend. XLVI, 189; Instit. 1858, 57) hat Anlafs genommen, an seine eigenen Versuche über die Verbindbarkeit von Metallen mit Stickstoff zu erinnern; Deville's Bemerkungen dazu vgl. Compt. rend. XLVI, 359; Instit. 1858, 57.

Borverbindungen. bei Temperaturänderungen auffallend stark ändert, bei 760^{mm} Barometerstand bei 17^0 siedet und bei zwei Versuchen zur Bestimmung der Dampfdichte diese = 3,97 und 4,065 ergab (übereinstimmend mit Dumas' früherem Resultate; für BCl_3 und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sie sich zu 4,06). — *Brombor* BBr_3, in gleicher Weise dargestellt, ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von 2,69 sp. G., welche bei 90^0,5 siedet und die Dampfdichte = 8,78 ergab. Jod scheint auf Bor nicht einzuwirken. Es existiren auch ein Oxychlorid, ein Oxybromid und ein Oxyfluorid des Bors, welche Verbindungen Wöhler und Deville später beschreiben werden. Werden Chlorsilber oder Chlorblei bei Glühhitze mit Bor zusammengeschmolzen, so entweicht Chlorbor und die Metalle werden regulinisch abgeschieden (auf Jodsilber wirkt hingegen das Bor bei der Schmelzhitze des Glases und selbst des Silbers nicht ein); auf gleiche Weise wird aus Bleiglanz das Blei reducirt und Schwefelbor gebildet; aus schmelzender Phosphorsäure macht das Bor den Phosphor frei. Eine Verbindung von Bor mit Wasserstoff scheint nicht zu existiren oder wird wenigstens unter den Umständen, unter denen sich Siliciumwasserstoffgas bildet (vgl. bei Silicium) nicht erhalten.

Borsäure. Wittstein und Apoiger (1) fanden Borsäure in kleiner Menge in dem neuen abyssinischen Bandwurmmittel *Saoria* (dem Samen der *Maasa* oder *Maesia picta*, einer zu den Primulaceen gehörenden Pflanze).

Ch. Tissier (2) hat seine Untersuchungen über das Verhalten der wässerigen Borsäure zu Oxyden fortgesetzt. Um zu erfahren, welche Oxyde sich in wässeriger Borsäure lösen, setzte er zu einer Lösung eines Salzes einen grofsen Ueberschufs von Borsäure und dann (bei Siedehitze) so

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 362; Chem. Centr. 1857, 529. — (2) Compt. rend. XLV, 411; Instit. 1857, 323; die früheren Untersuchungen vgl. im Jahresber. f. 1854, 299.

Borsäure.

viel Boraxlösung, dafs dadurch genau die Säure des angewendeten Salzes neutralisirt wurde. Unter diesen Umständen blieben gelöst Kalk, Magnesia, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickeloxydul, Zink- und Cadmiumoxyd; es wurden gefällt Kupfer-, Blei-, Zinnoxyd, Thonerde, Chrom- und Eisenoxyd. Unter den unlöslichen Schwefelmetallen löse sich nur das Schwefelmangan in heifser wässeriger Borsäure.

H. Rose (1) hat eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der Borsäure zur Weinsäure angestellt. Er zeigt, dafs aus Boraxlösung die gröfste Menge von Borsäure ausgeschieden wird, wenn man auf 1 At. Borax 3 At. Weinsäure ($C_4H_3O_6$) nimmt, dafs aber durch gröfsere Mengen der letzteren (6 bis 7 At.) die Ausscheidung der Borsäure verhindert werde. H. Rose vergleicht dieses Verhalten der Borsäure mit dem einer schwachen Base, der Thonerde, gegen Säuren und Alkalien, findet indessen, dafs mehrere andere Thatsachen gegen die Annahme sprechen, dafs die Borsäure gegen die Weinsäure die Rolle einer Base spiele. So verhalte sich die Weinsäure gegen die Borsäure in der Beziehung wie eine starke Base, dafs sie wie diese der Borsäure die Eigenschaft nehme, die Alkoholflamme grün zu färben. Diese Wirkung tritt indessen erst dann deutlich ein, wenn die Lösung auf 1 At. Borsäure mindestens 10 At. Weinsäure enthält; auf Zusatz von Schwefelsäure zeigt sich sogleich die grüne Färbung (2). Auch die Borsäure in den verschiedenen Arten des Boraxweinsteins ertheilt der Alkoholflamme erst nach Zusatz von Schwefelsäure die grüne Farbe. Die Phosphorsäure zeigt in dieser Hinsicht ein der Weinsäure ähnliches Verhalten, sofern gröfsere Mengen derselben die grüne Farbe

(1) Pogg. Ann. CII, 545; Berl. Acad. Ber. 1857, 573; J. pr. Chem. LXXIII, 166; Chem. Centr. 1858, 158; ausführlich Pogg. Ann. CII, 545. — (2) Eine borsäurehaltige concentrirte Lösung von Weinsäure giebt nach H. Rose mit Chlorkalium oder schwefels. Kali keine Fällung von Weinstein.

Borsäure. der Alkoholflamme ebenfalls unterdrücken. Bringt man eine Lösung von 1 At. Borsäure und von 10 At. Weinsäure in den Kreis einer electrischen Säule von zwei Grove'schen Elementen, so brennt nach einigen Stunden die Flüssigkeit vom positiven Pol nach Zusatz von Alkohol mit grüner Flamme, die vom negativen Pol aber nicht, wohl aber nach dem Vermischen mit Schwefelsäure. Aus diesem Verhalten schliefst H. Rose, dafs man die Borsäure in ihren Verbindungen mit Weinsäure nicht als Base betrachten könne. Traubensäure verhält sich gegen Borsäure ganz wie Weinsäure. Die Bräunung, welche Borsäure auf Curcumapapier hervorruft, ist verschieden von der durch Alkalien bewirkten. Letztere entsteht sogleich, ist braunroth, nach dem Trocknen mit einem Stich ins Violette, und verschwindet bei schwach alkalischer Lösung, wie Kalkwasser, fast ganz. Die Bräunung durch Borsäure zeigt sich dagegen erst nach dem Eintrocknen und wird auf Zusatz einer stärkeren Säure weit deutlicher, nach dem Eintrocknen reiner und stark roth. Eine Boraxlösung giebt sogleich, wie Kalkwasser, mit Curcumapapier eine beim Trocknen fast ganz verschwindende braunrothe Färbung und erst auf Säurezusatz tritt die Reaction der Borsäure ein. Auch Titansäure, Tantalsäure, die Säuren des Niobs, Zinnsäure und, wie Brush (1) beobachtet hat, die Lösungen der Zirkonerde in starken Säuren zeigen gegen Curcumapapier ein ähnliches Verhalten, wie Borsäure.

Phosphor. Napoli (2) hat geglaubt, bezüglich der Entdeckung der rothen Modification des Phosphors Prioritätsansprüche erheben zu können. — Personne (3) fand für den rothen Phosphor in dem feiner zertheilten, pulverförmigen oder blättchenförmigen Zustand, in welchem er jetzt im Grofsen

(1) Jahresber. f. 1854, 729. — (2) Compt. rend. XLV, 582. — (3) Compt. rend. XLV, 118; J. pharm. [3] XXXII, 278; J. pr. Chem. LXXII, 202.

Phosphor.

dargestellt wird (auch nach dem Befreien von gelbem Phosphor), etwas andere Eigenschaften, als Schrötter (1) angegeben hätte. Derselbe absorbirt, namentlich bei Mitwirkung von Feuchtigkeit, allerdings Sauerstoff aus der Luft, aber ohne zu leuchten, und zerfliefst zu saurer Flüssigkeit (2); eine vorgängige Umwandlung des rothen Phosphors in gelben scheine hierbei nicht stattzuhaben, sofern in Glasröhren eingeschmolzener fein zertheilter rother Phosphor nach mehrmonatlichem Aufbewahren bei 25 bis 30° keinen Gehalt an gelbem zeigte, dann aber feuchter Luft ausgesetzt sich rasch oxydirte. Der feiner zertheilte rothe Phosphor zeigt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn er in einem Strom von Chlorgas sich befindet, bei der Verbindung mit dem Chlor Lichtentwickelung; es tritt ein in der Richtung des Gasstroms vorschreitendes Verglimmen ein, und wo dieses statt hat, bildet sich sofort Phosphorsuperchlorid PCl_5, ohne vorgängige Bildung von PCl_3. Rother Phosphor verhält sich in der Kälte und Wärme zu Salpetersäure so wie gelber; ersterer wirkt auch in derselben Weise, wie gelber, nur vielleicht etwas langsamer, auf die Lösung von salpeters. Silberoxyd reducirend ein. Versuche, welche Personne an Hunden anstellte, leiten ihn zu der den bisher vorliegenden Resultaten anderer Forscher (3) entgegengesetzten Schlufsfolgerung, die phosphorige Säure sei nicht als eigentlich giftig zu betrachten; und hiernach glaubt er auch, dafs die Unschädlichkeit des rothen Phosphors für den thierischen Organismus nicht gerade darauf beruhe, dafs der rothe Phosphor hier keine phosphorige Säure bilde.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 336. — (2) G. Wilson (Pharm. J. Trans. XVII, 410) fand es bestätigt, dafs der amorphe Phosphor, wie er in England im Grofsen zur Bereitung von Zündhölzern dargestellt wird, und namentlich die poröseren Arten desselben, bei Luftzutritt allmälig zerfliefst. — (3) Vgl. Wöhler u. Frerichs' Versuche in Ann. Ch. Pharm. LXV, 347.

Phosphorsäure.

A. Vogel d. j. (1) fand bei Versuchen, wo er eine frisch bereitete wässerige Lösung der durch Verbrennung von Phosphor erhaltenen Säure in Glasröhren mit dünnem Halse einschlofs, den Stand der Flüssigkeit in dem Hals markirte und die Röhren stehen liefs, bis allmälig die in Lösung befindliche Metaphosphorsäure in gewöhnliche (dreibasische) Phosphorsäure übergegangen war, dafs die Lösung bei diesem Uebergang keine Volumveränderung erlitt.

H. Schiff hat Untersuchungen über die amidartigen Verbindungen der Phosphorsäure ausgeführt. In einer ersten Abhandlung (2) beschreibt er folgende Verbindungen. — Wurtz hatte gefunden, dafs Phosphoroxychlorid mit trockenem Ammoniakgas zusammengebracht eine feste weifse Substanz entstehen läfst. Schiff bereitete diese Substanz durch langsames Zuleiten von Ammoniakgas zu dem Phosphoroxychlorid und wiederholtes Behandeln der entstehenden weifsen Masse, nach dem Zerkleinern derselben, mit Ammoniakgas. Wasser entzieht dieser Substanz Chlorammonium und läfst einen schneeweifsen unkrystallinischen Körper zurück, welcher bei längerem Kochen mit Wasser, Kalilauge oder verdünnten Säuren kaum angegriffen wird, bei längerem Kochen mit starker Salpetersäure oder Salzsäure nur schwer, leichter durch Königswasser zersetzt wird, durch concentrirte Schwefelsäure oder Salpeterschwefelsäure ziemlich leicht gelöst wird (die Lösung enthält Phosphorsäure und Ammoniak), beim Erhitzen mit Natronkalk nur unvollständige Zersetzung zeigt, mit Kalihydrat geschmolzen viel Ammoniak entwickelt und in dem Rückstand phosphors. Kali hinterläfst, für sich und bei möglichstem Luftabschlufs erhitzt viel Ammoniak entweichen läfst. Dieser weifse Körper ist *Triphosphamid* $PO_2N_3H_6 = 3\,NH_4O,\ PO_5 - 6\,HO$ oder (auf den Typus

(1) N. Jahrb. Pharm. VIII, 94; Instit. 1858, 168. — (2) Ann. Ch. Pharm. CI, 299; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 161; Chem. Centr. 1857, 862; Ann. ch. phys. [3] LII, 112.

Phosphorsäure.

N_3, $H_3H_3H_3$ bezogen, wo 3H durch das dreiatomige Radical PO_2 ersetzt werden) N_3, (PO_2) H_3H_3; er entsteht entsprechend der Gleichung $PO_2Cl_3 + 6 NH_3 = 3 NH_4Cl + PO_2N_3H_6$. — *Triphenylphosphamid* $PO_2N_3C_{36}H_{18} = N_3$, (PO_2) $(C_{12}H_5)_3$ H_3 entsteht bei dem Zusammenbringen von Phosphoroxychlorid mit wasserfreiem Anilin ($PO_2Cl_3 + 6 C_{12}H_7N = 3$ ($C_{12}H_7N$, HCl) $+ PO_2N_3C_{36}H_{18}$); zur Vervollständigung der Reaction wird die sogleich entstehende weifse Masse etwas erwärmt, und nach dem Erkalten wird Wasser zugegeben, welches das zugleich gebildete salzs. Anilin auflöst und das Triphenylphosphamid als weifse Masse zurückläfst, welche leichter zersetzbar ist als das Triphosphamid. — Das entsprechende *Trinaphtylphosphamid* läfst sich erhalten durch Erwärmen von Naphtylamin mit Phosphoroxychlorid in zugeschmolzenen Röhren; es tritt Reaction ein unter Bildung einer festen Masse, welcher kaltes Wasser salzs. Naphtylamin entzieht, während das Trinaphtylphosphamid als eine gefärbte, leicht zersetzbare Substanz zurückbleibt. — Wird Phosphorsulfochlorid PS_2Cl_3 mit Ammoniakgas behandelt, so entsteht eine weifse Masse, welche durch Wasser in der Kälte langsam, in der Wärme sogleich unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt wird; Weingeist entzieht dieser Masse Chlorammonium, zersetzt indessen auch stets den neben Chlorammonium darin enthaltenen Körper, welcher wohl *Sulfotriphosphamid* N_3, (PS_2) H_3H_3 ist. Das entsprechende *Sulfotriphenylphosphamid* N_3, (PS_2) $(C_{12}H_5)_3$ H_3 scheint neben salzs. Anilin in der weifsen Masse enthalten zu sein, welche sich bei dem Zusammenbringen von Phosphorsulfochlorid und Anilin sogleich bildet, eine Trennung beider Substanzen aber nicht zuliefs. — Das sich von dem Typus N_2, H_3H_3 ableitende *Diphosphamid* N_2, $(PO_2)H_3$ (1) liefs sich durch schwächeres Erhitzen des Triphosphamids nicht darstellen. Wird

(1) Von Gerhardt früher als Phosphamid bezeichnet; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 585.

Phosphorsäure.

letzteres bei Luftabschlufs erhitzt, so entweichen 2 Aeq. Ammoniak und es bleibt das dem Typus NH_3 zugehörige *Monophosphamid* $N(PO_2) = NH_4O, 2HO, PO_5 - 6HO$ (1); dieses widersteht der Zersetzung fast noch mehr als das Triphosphamid, ist schwer zersetzbar durch Natronkalk, wird durch Schmelzen mit Kali unter Ammoniakentwickelung zersetzt.

Für die von H. Rose als *Phosphorstickstoff* PN_2 betrachtete, von Gerhardt als *Phospham* benannte und als PN_2H ($= 2NH_4O, HO, PO_5 - 8HO$) betrachtete Verbindung hält Schiff die letztere Anschauungsweise für die richtigere (2); ein von Liebig und Wöhler's Unter-

(1) Von Gerhardt früher (Ann. ch. phys. [3] XVIII, 188; Berzelius' Jahresber. XXVII, 46) als Diphosphamid bezeichnet. — (2) Ueber den s. g. Phosphorstickstoff hat auch Pauli (Ann. Ch. Pharm. CI, 41; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 447; Chem. Centr. 1857, 285; Ann. ch. phys. [3] L, 484) Mittheilungen gemacht. Zur Darstellung desselben wurde ein inniges Gemenge von Fünffach-Schwefelphosphor (durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphor und Schwefel erhalten) und überschüssigem Chlorammonium in einer Retorte über der Flamme einer starken Gaslampe erhitzt, wo Chlorwasserstoff und etwas Schwefelwasserstoff entwichen und viel überschüssiges Chlorammonium sublimirte, und später Schwefelammonium überging; der schwachgelbliche Rückstand wurde wiederholt zerkleinert wiederum in einer Retorte erhitzt, bis er frei von Chlorammonium war. Der so erhaltene Körper ist unlöslich in Wasser und in rauchender Salpetersäure, entwickelt mit krystallisirtem Kalihydrat geschmolzen reichlich Ammoniak, und wird durch trockenen Schwefelwasserstoff in der Glühhitze vollständig zu Schwefelphosphor und Ammoniak zersetzt; bei dem Erhitzen desselben mit Zink bis zum Schmelzen des letzteren wird er unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Der Phosphor- und Wasserstoffgehalt dieser Verbindung entsprach der Formel PN_2H; Pauli betrachtet ihre Bildung als vor sich gehend gemäfs der Gleichung $3NH_4Cl + PS_5 = PN_2H + 4HS + 3HCl + NH_4S$. Dieselbe Verbindung läfst sich auch, doch weniger zweckmäfsig, erhalten durch Einwirkung einer niederen Schweflungsstufe des Phosphors auf Chlorammonium (wo Phosphor sublimirt), oder durch wiederholtes Erhitzen eines Gemenges von amorphem Phosphor mit überschüssigen Schwefelblumen und Chlorammonium; sie bildet sich auch bei dem Erhitzen eines Gemenges von Phosphorcalcium mit Schwefel und Chlorammonium, wo ein weifses Pulver zurückbleibt, das an Salpetersäure phos-

Phosphorsäure.

suchung herrührendes Präparat des s. g. Phosphorstickstoffs gab nach vollständigem Trocknen für sich erhitzt kein Wasser mehr ab, wohl aber bei dem Erhitzen mit Kupferoxyd. Dieselbe Verbindung scheint auch bei dem Erhitzen des Sulfotriphosphamids zurückzubleiben (N_3, (PS_2) H_3H_3 — NH_3 — 2 HS = PN_2H). Ueber das Phospham vgl. auch S. 104.

Schiff theilt noch Folgendes über Verbindungen mit, die sich von dem Phosphoroxychlorid oder analogen Substanzen aus darstellen lassen. Phosphoroxychlorid giebt bei Einwirkung von gewöhnlichem Weingeist Aetherphosphorsäure; läfst man aber wasserfreien Alkohol auf es einwirken, so erhält man nach Abdunstung der Salzsäure und des Weingeists eine ölige Flüssigkeit von den Eigenschaften des neutralen phosphors. Aethyloxyds (wahrscheinlich entsprechend der Gleichung $PO_2Cl_3 + 3\ C_4H_6O_2 = 3\ HCl + 3\ C_4H_5O, PO_5$), die beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefäfsen wie bei Einwirkung von kaltem Wasser bald, beim Kochen mit Wasser sogleich, wohl unter Bildung von Aetherphosphorsäuren, saure Reaction annimmt. — Wird die bei Einwirkung von kaltem Weingeist auf Phosphorsulfochlorid PS_2Cl_3 sich bildende Aethersulfophosphorsäure (1) mit Wasser gekocht, so entsteht Aetherphosphorsäure und Schwefelwasserstoff entwickelt sich; bei dem Kochen von Phosphorsulfochlorid mit überschüssigem Weingeist scheint sich hingegen Mercaptan zu bilden. — Phosphoroxychlorid wirkt auf phosphors. Silberoxyd selbst im Chlorcalciumbade nicht ein; aus Jodkalium scheidet es Jod ab; Cyankalium scheint es unangegriffen zu lassen, mit Cyanquecksilber und Schwefelcyankalium aber sich zu zersetzen. Phosphorwasserstoffgas scheint auf Phosphoroxychlorid nicht einzuwirken.

phors. Kalk abgiebt und mit Kali Ammoniak, mit Kupferoxyd Untersalpetersäure entwickelt. — (1) Vgl Jahresber. f. 1847 u 1848, 695.

Phosphorsäure.

Auf wasserfreie Phosphorsäure wirkt Ammoniakgas heftig und unter starker Wärmeentwicklung ein; es entsteht eine weifse (wenn die wasserfreie Phosphorsäure amorphen Phosphor enhielt, durch diesen gelbroth gefärbte), geschmolzen aussehende Masse, welche *Phosphaminsäure* enthält. Letztere hat Schiff in einer zweiten Abhandlung (1) specieller untersucht. Die Phosphaminsäure ist NH_2PO_4, oder, auf den Typus $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ bezogen in welchem 3 H durch (PO_2) ersetzt werden, $\left.\begin{matrix}NH(PO_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2$; sie bildet sich hier entsprechend der Gleichung $\left.\begin{matrix}PO_2\\PO_2\end{matrix}\right\}O_6 + 2\ NH_3 = 2\left.\begin{matrix}NH(PO_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2\ HO$. Die freie Säure, aus dem Kalksalz mittelst Schwefelsäure dargestellt, ist eine halbfeste unkrystallinische Masse, die sich in Wasser und in Alkohol leicht löst und bei dem Erhitzen Phosphorsäure und Ammoniak giebt. Die Salze dieser Säure (die aus dem Ammoniaksalz durch doppelte Zersetzung dargestellt wurden) geben beim Erhitzen für sich oder beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak und phosphors. Salz; die Alkalisalze sind löslich; die Metallsalze bilden krystallinisch-flockige unlösliche Niederschläge, die sich auch in saurer Flüssigkeit nur wenig lösen; es existiren lösliche ammoniakalische Metallsalze, die sich betrachten lassen als Phosphaminsäure, in welcher das basische Wasserstoffäquivalent durch ein metallhaltiges Ammonium ersetzt ist. Die Phosphaminsäure ist nur durch wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure unter zeitweiligem Zusatz von chlors. Kali in gewöhnliche Phosphorsäure überführbar. Das Ammoniaksalz wird aus dem durch Einwirkung von Ammoniakgas auf wasserfreie Phosphorsäure dargestellten Product, das aus Phosphaminsäure und dem Ammoniaksalz besteht,

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 168; im Auszug J. pr. Chem. LXXII, 331; Chem. Centr. 1857, 865.

Phosphorsäure.

durch Lösen desselben in Wasser, vollständiges Neutralisiren, Filtriren (zweckmäfsig nach vorgängigem Erwärmen, bis vorhandener amorpher Phosphor sich zu dickeren Flocken vereinigt hat) und Eindampfen des Filtrats in gelinder Wärme als strahlig-krystallinische Masse erhalten, doch meist mit etwas neugebildetem phosphors. Ammoniak verunreinigt. Das Kalksalz ist ein weifser, nach dem Trocknen bei 100° wasserfreier Niederschlag, $NHCaPO_4$; das Baryt-, Strontian- und Magnesiasalz sind ähnliche weifse, gleichfalls in Ammoniak unlösliche Niederschläge. Das Eisensalz wird auch aus stark angesäuerter Lösung von schwefels. Eisenoxydul durch das Ammoniaksalz als ein weifser flockig-krystallinischer Niederschlag, $NHFePO_4 + 2 HO$, gefällt; es löst sich in Ammoniak mit tief purpurrother Färbung, und die Lösung hinterläfst nach dem Verdunsten in gelinder Wärme eine amorphe rubinrothe Masse, nach dem Trocknen bei 80 bis 90° $NH(NH_3Fe) PO_4$, deren Lösung neutral reagirt. Das Nickelsalz ist ein grünlich-weifser Niederschlag, $NHNiPO_4 + 2 HO$, welcher mit Ammoniak eine lasurblaue Lösung giebt, die sich bei dem Erwärmen bald grün färbt und bei dem Eindampfen einen amorphen blattgrünen Rückstand läfst. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Kobaltsalzen einen rosenrothen Niederschlag, welcher bei Einwirkung von Kali sich blau färbt, mit Kupfersalzen hellblaue, mit Chromsalzen schmutzig-grüne, mit Quecksilber-, Silber-, Zink-, Blei- und Mangansalzen weifse voluminöse Niederschläge, die, mit Ausnahme des Blei- und Manganniederschlags, in Ammoniak löslich sind (1). — Wird die durch möglichst vollständiges Sättigen der wasserfreien Phosphorsäure mit Ammoniakgas erhaltene Masse in einem Strom von wasserfreiem Ammoniakgas erhitzt, so tritt bald Zersetzung unter

(1) Später (Ann. Ch. Pharm. CIV, 327) beschrieb Schiff auch das Cadmiumsalz, einen mikroscopisch-krystallinischen weifsen Niederschlag $NHCdPO_4 + 2 HO$.

Phosphorsäure.

Aufschäumen ein; aus dem Zersetzungsproduct entzieht Wasser Phosphorsäure und es bleibt eine geringe Menge von Phospham (s. g. Phosphorstickstoff), welches sich als das Nitril der Phosphaminsäure betrachten liefse ($PN_2H = NH(NH_4)PO_4 - 4\ HO$). Aus dem phosphamins. Ammoniak durch Elimination von 2 HO das Diphosphamid $N_2, (PO_2)H_3$ darzustellen, gelang nicht. — Schiff erörtert noch, dafs das von Gladstone (1) als Deutostickstoffphosphorsäure bezeichnete Zersetzungsproduct des Chlorphosphorstickstoffs wahrscheinlich mit der Phosphaminsäure identisch ist (er bemerkt indessen, dafs Gladstone's Säure krystallinisch erhalten wurde, die Phosphaminsäure nur unkrystallinisch), und dafs dann ihre Bildung aus dem Chlorphosphorstickstoff, für welchen Schiff mit Laurent (2) die Formel $NPCl_2$ annimmt, sich nach der Gleichung $NPCl_2 + 4\ HO = NH_2PO_4 + 2\ HCl$ erklärt. Für Gladstone's Stickstoffphosphorsäure (3) hält es Schiff für möglich, dafs ihr die Formel $\left.\begin{matrix} N_3H_8\ (P_2O_6) \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$ zukomme. — Anilin wirkt auf wasserfreie Phosphorsäure sehr heftig ein, wahrscheinlich unter Bildung von Phosphanilsäure (Phenylphosphaminsäure) $\left.\begin{matrix} N\ (C_{12}H_5)(PO_2) \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Phosphorsuperchlorid.

Schiff (4) hat ferner die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf mehrere unorganische Säuren untersucht. Persoz und Bloch (5) hatten durch Einwirkung von PCl_5 auf einige solche Säuren Producte erhalten, die sie als Verbindungen des Chlorphosphors mit den betreffenden Säuren betrachteten. Gerhardt und Chiozza (6) hatten gefunden, dafs bei der Einwirkung von PCl_5 auf mehrere unorganische Säuren Phosphoroxychlorid und die

(1) Jahresber. f. 1850, 287. — (2) Jahresber. f. 1850, 286. — (3) Jahresber. f. 1850, 284 ff. — (4) Ann. Ch. Pharm. CII, 111; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 288; Chem. Centr. 1857, 565; Ann. ch. phys. [3] LII, 218. — (5) Jahresber. f. 1849, 244. — (6) Jahresber. f. 1853, 395.

Chlorverbindung eines in der Säure enthaltenen sauerstoffhaltigen Radicals entstehen; sie betrachteten die von Persoz und Bloch erhaltenen Producte als Gemenge. Schiff ist zu gleichen Resultaten gekommen. — Bei Ueberleiten von trockenem schwefligs. Gas über Phosphorsuperchlorid erhielt auch er eine klare, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welcher Persoz und Bloch wie auch Kremers (1) die Zusammensetzung $PCl_5 S_2 O_4$ beigelegt hatten; durch wiederholte fractionirte Destillation konnte Schiff diese Flüssigkeit in einen bei etwa 82° siedenden Theil und in Phosphoroxychlorid zerlegen. Die bei 82° siedende Flüssigkeit bricht das Licht stark, riecht (wohl in Folge einer Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft) erstickend nach schwefliger Säure, wird durch Wasser und leichter noch durch Alkalien zu schwefliger Säure und Salzsäure zersetzt, giebt mit Weingeist unter Erwärmung und Salzsäureentwicklung äthylschweflige Säure; der Schwefelgehalt entsprach der Formel $S_2O_2Cl_2$, der Zusammensetzung des *Chlorthionyls* (des Chlorids des in der schwefligen Säure anzunehmenden zweiatomigen Radicals S_2O_2). Trockenes Ammoniakgas wirkt auf diese Chlorverbindung heftig unter starker Erwärmung, rothbrauner Färbung und Abscheidung von Schwefel ein; läfst man das Ammoniak nur langsam zutreten und mäfsigt aufserdem die Einwirkung durch starke Abkühlung, so erhält man ein weifses krystallinisches Product, welches in Berührung mit Wasser Chlorammonium und schwefligs. Ammoniak in Lösung gehen läfst, durch Alkalien unter Ammoniakentwicklung fast momentan zersetzt wird, bei der Zersetzung durch Säuren schweflige Säure frei werden läfst; Schiff betrachtet das Product als Chlorammonium und *Thionylamid* $N_2S_2O_2H_4$ einschliefsend und die Bildung als ausgedrückt durch die Gleichung: $(S_2O_2)Cl_2 + 4\,NH_3 = N_2,(S_2O_2)H_2H_2 + 2\,NH_4\,Cl$. — Das bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Phosphor-

Phosphorsuperchlorid.

(1) Jahresber. f. 1849, 245.

Phosphorsuperchlorid.

superchlorid entstehende, von Persoz und Bloch als $PCl_5S_2O_6$ betrachtete Product ist nach Schiff nur ein Gemisch von PO_2Cl_3 und $S_2O_4Cl_2$, und er fand Williamson's (1) Resultat bestätigt, dafs dieselben Substanzen bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelsäurehydrat entstehen. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Phosphorsuperchlorid ein; bei tropfenweisem Zutreten der ersteren zum letzteren entweicht Chlorwasserstoff und bei guter Abkühlung erhält man eine blutrothe Flüssigkeit, die bei der Destillation gelbrothe Dämpfe, wahrscheinlich NO_4Cl, und Phosphoroxychlorid giebt. — Aus der bei dem Erwärmen von Wolframsäure mit Phosphorsuperchlorid entstehenden rothbraunen Flüssigkeit läfst sich Phosphoroxychlorid abdestilliren und es bleibt eine braune, in gelbrothen Dämpfen sublimirende Substanz zurück, wohl $W_2O_4Cl_2$ (2). Auf Molybdänsäure wirkt das Phosphorsuperchlorid heftiger und schon in der Kälte ein; das Gemenge färbt sich violett, erhitzt sich dann, entwickelt dicke weifse und rothe Dämpfe, und läfst als Rückstand eine dicke ölige Flüssigkeit, bei deren Destillation zuerst Phosphoroxychlorid, dann in Nadeln sublimirendes Molybdänacichlorid, dann, wohl in Folge secundärer Zersetzung, ein rothes wolliges Sublimat von Molybdänbichlorid erhalten wird. Auf Antimonsäurehydrat wirkt Phosphorsuperchlorid, wie auf Borsäurehydrat (3), in der Art ein, dafs nur das Wasser auf das Superchlorid, unter Bildung von Oxychlorid und Chlorwasserstoff, einwirkt, und wasserfreie Antimonsäure im Rückstand bleibt. Phosphorsuperchlorid wirkt auf kalkhaltiges s. g. Phosphorglas, syrupdicke oder wasserfreie Phosphorsäure in der Kälte nicht ein, bei dem Erwärmen auf das Phosphorglas auch nicht, auf die syrupdicke Säure schwierig, auf die wasserfreie leicht und zwar unter Bildung von Phosphoroxychlorid (4). Phosphorsuperchlorid

(1) Jahresber. f. 1854, 307. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 395. — (3) Jahresber. f. 1855, 301. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1858, 395.

wirkt auf Chromacichlorid in der Kälte nicht ein, bei der Destillation geht das letztere gröfstentheils unverändert über, während etwas Chlorgas entweicht und Chromchlorid sich bildet ($Cr_2O_4Cl_2 + 2 PCl_5 = 2 PO_2Cl_3 + 3 Cl + Cr_2Cl_3$); Chlor und Chromchlorid treten auch auf beim Erhitzen von Chromacichlorid und Phosphorsuperchlorid in verschlossener Röhre bei 100°, zugleich unter Bildung des von Casselmann (1) bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Chromacichlorid erhaltenen Körpers. — Trockene Kohlensäure ist auf Phosphorsuperchlorid ohne Einwirkung, ebenso Schwefelkohlenstoff, welcher das Chlorid theilweise löst und bei langsamem Verdunsten krystallinisch zurückläfst (auch Chromacichlorid wirkt auf Schwefelkohlenstoff nicht ein).

Phosphorsuperchlorid.

R. Böttger (2) hat bezüglich einer gefahrlosen Bereitung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas Folgendes mitgetheilt. Bei dem Kochen von gereinigtem gelbem Phosphor (3) mit einer concentrirten Lösung von schwefels. Kupferoxyd entfärbt sich letztere, und metallisches Kupfer wird niedergeschlagen, welches dann in Phosphorkupfer übergeht (die überstehende farblose Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, phosphorige Säure und etwas Schwefelsäure); bei dem Kochen mit wiederholt erneuerten Lösungen von schwefels. Kupferoxyd und stetem Zerrühren des sich immer dunkler färbenden Niederschlags wird dieser zuletzt zu einem schmutzig-grauschwarzen Pulver, das bei dem Auswaschen dem Wasser andauernd saure Reaction mittheilt, und zwischen Fliefspapier ausgeprefst sich, höherer Temperatur (38 bis 45°) während einiger Zeit

Phosphorwasserstoff.

(1) Jahresber. f. 1856, 284. — (2) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. für 1855-1856, 31; Pogg. Ann. CI, 458; J. pr. Chem. LXX, 489; Chem. Centr. 1857, 438; Dingl. pol. J. CXLIV, 203. Vgl. Jahresber. f. 1851, 364. — (3) Rother Phosphor überzieht sich, wohl nur in Folge eines Rückhalts an gelbem Phosphor, bei dem Kochen mit Kupfervitriollösung nur ganz oberflächlich mit Phosphorkupfer.

Phosphorwasserstoff.

ausgesetzt, oft von selbst entzündet. Das, sich leicht höher oxydirende, schmutzig-grauschwarze Pulver ist ein Gemenge von Phosphorkupfer und basisch-phosphors. Kupferoxyd (1); bei dem Kochen mit einer durch etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung von zweifach-chroms. Kali bleibt graues Phosphorkupfer, Cu_3P, im reinen Zustande ungelöst zurück. Dieses Phosphorkupfer löst sich bei längerem Kochen mit Salzsäure nur in geringer Menge, unter Bildung von Kupferchlorür und Entwickelung von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas; mit Wasser und Jod geschüttelt wird es unter starker Erwärmung zu weifsem Kupferjodür und die überstehende Flüssigkeit enthält Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure; Phosphorkupfer mit chlors. Kali zusammengerieben zeigt unter der Einwirkung eines starken Schlages keine Explosion, sondern entzündet sich ruhig und ohne Knall. Wird diefs Phosphorkupfer mit fein gepulvertem Cyankalium überschüttet und mit Wasser schwach benetzt, so zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich unter Entwicklung leicht entzündlichen Phosphorwasserstoffgases. Um letzteres in gröfserer Menge leicht und gefahrlos zu bereiten, empfiehlt defshalb Böttger, Kupfervitriollösung in der Siedehitze vollständig

(1) Dieses Gemenge bildet sich auch bei dem Kochen von Phosphor mit einer Lösung von einfach-essigs. Kupferoxyd; aus einer Auflösung von Kupferchlorid wird bei gleicher Behandlung mit Phosphor kein Phosphorkupfer erhalten, sondern das Kupferchlorid in Chlorür übergeführt. Bei dem Kochen einer gesättigten Lösung von schwefels. Nickeloxydul mit Phosphor entsteht kein Schwefelnickel, sondern der Phosphor wird nur durch eine Spur reducirten Nickels oberflächlich schwärzlich-grau; in einer kochenden Auflösung von schwefels. Kobalt-, Mangan- oder Eisenoxydul oder schwefels. Eisenoxyd bleibt der Phosphor unverändert; in einer Lösung von essigs. Bleioxyd färbt er sich schwach grau, ohne jedoch in Phosphorblei überzugehen; in öfters erneuerter Lösung von salpeters. Silberoxyd wird der Phosphor bei dem Kochen zu schwarzem Phosphorsilber, welches indessen bei Einwirkung von Cyankalium kein Phosphorwasserstoffgas entwickelt; Lösungen von Chromoxyd-, Antimon-, Zink- und Cadmiumsalzen werden beim Kochen mit Phosphor nicht zersetzt.

durch Phosphor zu zersetzen und das dabei resultirende grauschwarze Gemenge von Phosphorkupfer und basisch-phosphors. Kupferoxyd (das unter Wasser aufbewahrt werden kann) in einem passenden Gefäfse mit fein gepulvertem Cyankalium in Berührung zu bringen, wo alsbald die Entwicklung des Gases beginnt. Wird ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium, statt mit Wasser, mit 80procentigem Alkohol benetzt, so entwickelt sich ein nicht-selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Bei der Einwirkung von Aetzkali oder Aetznatron auf Phosphorkupfer findet keine Phosphorwasserstoffentwicklung statt.

Phosphorwasserstoff.

Nach A. W. Hofmann (1) wird bei gelindem Erhitzen von Jod in trockenem Phosphorwasserstoff der letztere zersetzt, unter Bildung von Jodphosphor und Jodwasserstoffsäure, welche sich mit dem Ueberschufs des Phosphorwasserstoffs zu der krystallinischen Verbindung PH_3, HJ vereinigt ($5 J + 4 PH_3 = PJ_2 + 3 PH_4J$). Hofmann empfiehlt zur sicheren und gefahrlosen Darstellung dieser Verbindung, nicht-selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch ein mit Kalk gefülltes Trockenrohr und dann durch eine längere horizontale Glasröhre streichen zu lassen, in welcher einige Jodkrystalle liegen; sobald das Phosphorwasserstoffgas die Jodkrystalle erreicht, ändern dieselben die Farbe und werden bei gelindem Erwärmen schnell zu scharlachrothem Jodphosphor, während sich der kalte Theil der Glasröhre gleichzeitig mit einem silberglänzenden Krystallnetz von jodwasserstoffs. Phosphorwasserstoff bekleidet. Es gelang nicht, analoge Verbindungen durch Erhitzen von Jod in Antimon- oder Arsenwasserstoff zu erhalten.

Schwefel.

Untersuchungen, welche Berthelot (2) veröffentlichte, betreffen die verschiedenen Zustände des Schwefels. Unter

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 355; J. pr. Chem. LXXII, 380; Chem. Centr. 1858, 16. — (2) Compt. rend. XLIV, 318, 378; Instit. 1857, 20; J. pharm. [3] XXXI, 161; Arch. ph. nat. XXXIV, 314; Pogg. Ann. C, 619; J. pr. Chem. LXXII, 193; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XLIX, 430.

Schwefel. den zahlreichen Modificationen, in welchen sich dieses Element zeigen kann, sind nach Berthelot zwei vorzugsweise zu beachten und als hauptsächlich verschiedene Zustände anzusehen, sofern sich alle anderen auf sie beziehen lassen; diese zwei Modificationen entsprechen den zwei verschiedenen Rollen, welche der Schwefel in chemischer Beziehung spielen kann, da er in seinen Verbindungen bald der electronegativere, bald der electropositivere Bestandtheil ist. Berthelot vertheidigt die Ansicht, wo der Schwefel den electronegativeren Bestandtheil einer Verbindung ausmacht, sei er in ihr in Form der rhombisch krystallisirenden, in Schwefelkohlenstoff löslichen Modification enthalten; im Gegentheil sei der Schwefel, wo er den electropositiveren Bestandtheil einer Verbindung ausmacht, darin in Form des amorphen, in Schwefelkohlenstoff und den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Schwefels enthalten. Alle anderen Zustände, in welchen sich der Schwefel zeigen kann, seien nur als Subvarietäten der ebengenannten, wesentlich verschiedenen Arten des Schwefels zu betrachten (1). Dem electronegativen oder rhombisch krystallisirenden Schwefel schliefsen sich als nahestehende Modificationen (sofern auch sie in Schwefelkohlenstoff löslich sind und mit der Zeit freiwillig zu rhombisch krystallisirendem Schwefel werden) der monoklinometrisch krystallisirende Schwefel und der aus Mehrfach-Schwefelmetallen abscheidbare weiche Schwefel an. Der electropositive oder amorphe und in Schwefelkohlenstoff u. a. unlösliche Schwefel läfst sich durch Ausscheidung des Schwefels aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff, Chlor oder Brom erhalten; die un-

(1) Ch. Sainte-Claire Deville erinnert (Compt. rend. XLIV, 382; Instit. 1857, 77), dafs er bereits früher (namentlich in einer 1856 gedruckten Notiz über seine Arbeiten) den rhombischen und den unlöslichen Schwefel als die einzigen stabilen Zustände, welche derselbe annehmen kann, betrachtete, und stellt hier überhaupt die von ihm bezüglich der verschiedenen Zustände des Schwefels erhaltenen Resultate kurz zusammen.

Schwefel.

veränderlichste Art solchen Schwefels scheidet man aus Chlor- oder Bromschwefel ab; zu ihm gehören auch, als weniger stabile Varietäten, der aus unterschwefligs. Salzen abscheidbare weiche Schwefel, der zwar in Schwefelkohlenstoff löslich ist aber schon bei dem Verdunsten dieses Lösungsmittels in den unlöslichen Zustand übergeht, der durch abwechselndes Ausziehen der Schwefelblumen mit Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff erhaltene unlösliche Schwefel, und endlich der unlösliche Schwefel, welcher bei Behandlung des durch Einwirkung von Hitze auf Schwefel erhaltenen weichen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff zurückbleibt (die letztere Varietät ist die am wenigsten stabile, sofern sie schon durch mehrminutiges Kochen mit Alkohol zu krystallisirbarem und in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel wird). Die verschiedenen Varietäten des electropositiven (unlöslichen und amorphen) Schwefels unterscheiden sich bezüglich der Leichtigkeit, mit welcher sie durch Erwärmen auf 100° oder durch Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten (Alkalien, Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff u. a.) bei gewöhnlicher Temperatur zu electronegativem (löslichem und krystallinischem) werden; sie lassen sich alle in die stabilste Varietät des electropositiven Schwefels überführen durch längere Einwirkung in der Kälte von Chlor- oder Bromschwefel, von Jod, oder selbst, bis zu einem gewissen Grade, von rauchender Salpetersäure; sie werden im Gegentheil in electronegativen Schwefel übergeführt durch wiederholtes Schmelzen oder Sublimiren, oder durch Auflösen in Alkalien oder Schwefelalkalimetallen und Wiederausfällen, oder durch wochenlanges Zusammenstellen mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur.

Zu genauerer Begründung, in welcher Beziehung die verschiedenen Varietäten des Schwefels zu den verschiedenen Verbindungen desselben stehen, hebt Berthelot Folgendes hervor. Der Zustand des Schwefels, in welchem derselbe aus einer Verbindung abgeschieden wird, ist un-

Schwefel. abhängig von der Natur des zur Abscheidung angewandten Agens, vorausgesetzt, dafs dieses Agens weder alkalisch noch oxydirend wirkt und dafs seine Wirkung rasch und ohne erhebliche Wärmeentwicklung vor sich geht. Andererseits ist der Zustand des Schwefels, in welchem derselbe aus einer Verbindung abgeschieden wird, unabhängig davon, mit welcher Art Schwefel die Verbindung dargestellt war. Der Gegensatz in den Zuständen des Schwefels, je nachdem er electronegativer oder electropositiver Bestandtheil einer Verbindung war, zeigt sich nun nach Berthelot darin, dafs z. B. der durch Electrolyse von wässerigem Schwefelwasserstoff am positiven Pole abgeschiedene Schwefel in Schwefelkohlenstoff vollständig löslich und krystallisirbar ist, der aus wässeriger schwefliger Säure oder Schwefelsäurehydrat am positiven Pole abgeschiedene hingegen amorph und unlöslich in Schwefelkohlenstoff ist. Der bei freiwilliger Zersetzung von Mehrfach-Schwefelwasserstoff (wenn dieses aus reinem Mehrfach-Schwefelalkalimetall bereitet war) oder von Mehrfach-Schwefelcalcium sich abscheidende Schwefel ist vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff und krystallisirbar, ebenso der aus reinem Mehrfach-Schwefelnatrium oder Mehrfach-Schwefelammonium durch Säuren abgeschiedene; im Gegensatz zu diesem Schwefel, der als electronegativer Bestandtheil in den genannten Verbindungen enthalten war, ist der Schwefel amorph und unlöslich, welcher bei der Zersetzung des unterschwefligs. Natrons, des trithions. Kali's, des tetrathions. Natrons, des Chlor- oder Bromschwefels und anderer Verbindungen, in welchen der Schwefel als electropositiver Bestandtheil enthalten ist, durch Wasser oder Salzsäure abgeschieden wird. Der Schwefel, welcher sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefelsäure oder schweflige Säure ausscheidet, verhält sich dem aus polythions. Verbindungen oder Chlorschwefel abgeschiedenen ähnlich.

Bei Oxydationsvorgängen sich abscheidender Schwefel nimmt den amorphen und unlöslichen Zustand an, welcher

dem electropositiven Schwefel zukommt; so der durch unvollständige Verbrennung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff, oder der aus Schwefelverbindungen (polythions. Salzen, Schwefelwasserstoff, Mehrfach-Schwefelmetallen) durch rauchende Salpetersäure, oder der aus Schwefelwasserstoff durch schwefels. Eisenoxyd oder eine Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure abgeschiedene Schwefel. Weniger stabile Varietäten des amorphen Schwefels werden, wie schon oben bemerkt wurde, durch längere Berührung mit Chlor- oder Bromschwefel, Jod oder Salpetersäure in die stabilste Varietät des electropositiven Schwefels umgewandelt; wie Berthelot glaubt durch eine Contactwirkung, welche den Schwefel in die Varietät übergehen läfst, in der er im Chlor- oder Bromschwefel oder in der Schwefelsäure, welche sich durch die Einwirkung der Salpetersäure bildet, enthalten ist. In gleicher Weise erklärt er die Ueberführung aller Schwefelvarietäten in electronegativen (löslichen und krystallinischen) Schwefel bei Einwirkung von Alkalien, Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff und anderen Substanzen, die entweder den Schwefel als electronegativen Bestandtheil in sich enthalten oder ihn in Verbindungen überzuführen streben, in welchen er als ein solcher Bestandtheil enthalten ist. Berthelot hebt noch hervor, dafs zweifach-schwefligs. Kali den electropositiven Schwefel rasch und leicht auflöst, den electronegativen hingegen nur sehr langsam und in geringer Menge, und er bringt diefs Verhalten damit in Zusammenhang, dafs der Schwefel in dem sich bildenden trithions. Kali als electropositiver enthalten ist.

Berthelot geht noch darauf ein, nachzuweisen, dafs ähnlich wie der Schwefel auch andere Elemente wesentlich verschiedene Zustände zeigen, je nachdem sie den electropositiven oder den electronegativen Bestandtheil der Verbindung bildeten, aus welcher sie abgeschieden wurden. Namentlich vergleicht er die verschiedenen Zustände des Selens mit denen des Schwefels; er fand, dem für den

Schwefel.

Schwefel Beobachteten entsprechend, dafs die Electrolyse von wässerigem Selenwasserstoff am positiven Pole Selen ausscheiden läfst, das in Schwefelkohlenstoff löslich ist, die Electrolyse von seleniger Säure hingegen am negativen Pole Selen, das mindestens gröfstentheils in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist (auch der Antheil, welcher sich löst, geht bei dem Verdunsten des Lösungsmittels in die unlösliche Modification über). So betrachtet er auch den rothen Phosphor als dem electropositiven Schwefel, den gelben Phosphor als dem electronegativen Schwefel entsprechend, und auch für den Sauerstoff vermuthet er, dafs die verschiedenen Zustände desselben verschiedenen chemischen Functionen entsprechen.

Weitere Untersuchungen Berthelot's (1) haben die Bildung unlöslichen Schwefels durch die Wärme zum Gegenstand. Versuche, wo Schwefel bis zu verschiedenen Temperaturen über seinen Schmelzpunkt erhitzt und dann rasch abgekühlt, und in der abgekühlten Masse die Menge des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefels bestimmt wurde, ergaben, dafs die Bildung von unlöslichem Schwefel, doch nur in geringer Menge, bei etwa 155° beginnt, dafs hingegen bei 170° und höheren Temperaturen sich diese Varietät des Schwefels in sehr erheblichen Mengen bildet. Berthelot bespricht, dafs bei etwa derselben Temperatur, gegen 170°, der Schwefel zähe wird und dunklere Färbung zeigt, dafs von dieser Temperatur an bei raschem Abkühlen sich weicher Schwefel bildet, und dafs bei dem Abkühlen stärker erhitzten Schwefels bei dieser Temperatur die Regelmäfsigkeit in dem Erkalten eine Störung zu erleiden scheint. Er ist der Ansicht, bei etwa 170° werde der bis dahin electronegative Schwefel zu electropositivem, und bei langsamem Erkalten gehe eine vollständige Umwandlung, bei

(1) Compt. rend. XLIV, 563; Instit. 1857, 97; Pogg. Ann. C, 629; J. pr. Chem. LXXI, 360; Chem. Centr. 1857, 457; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XLIX, 476; J. pharm. [3] XXXI, 401.

raschem Erkalten eine theilweise Umwandlung in entgegengesetztem Sinne vor sich. Berthelot hat gesucht, die Rückbildung von electronegativem (löslichem) Schwefel möglichst zu vermeiden. Stark erhitzter und ohne besondere Vorsichtsmafsregeln in Wasser rasch abgekühlter Schwefel enthält höchstens 30 bis 40 pC. des unlöslichen; in sehr dünnen Fäden oder sehr kleinen Parcellen in Wasser gegossener kann bis zu 61 pC., in Aether gegossener bis zu 71pC. unlöslichen Schwefel enthalten. Der durch rasche Abkühlung erhaltene weiche Schwefel, welcher viel unlöslichen enthält, wird bekanntlich allmälig krystallinisch und gröfstentheils in Schwefelkohlenstoff löslich; die langsame Umwandlung läfst sich verhindern und die an sich sehr wenig stabile Varietät des unlöslichen Schwefels, die man durch rasches Abkühlen von erhitztem Schwefel erhält (sie löst sich in siedendem Alkohol und schon bei mehrminutigem Kochen mit Alkohol wird sie zu in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel), in eine stabile überführen, wenn man sie während einiger Tage mit starken Mineralsäuren und namentlich mit schwefliger Säure oder mit rauchender Salpetersäure in Berührung läfst; Schwefel, welcher fein zertheilt in Wasser gegossen und dann unter einer Schichte dieser Säuren aufbewahrt war, enthielt (bei Anwendung von Salpetersäure) bis zu 75 und (bei Anwendung von schwefliger Säure) selbst bis zu 86 pC. in Schwefelkohlenstoff ganz unlöslichen Schwefels.

Endlich hat Berthelot noch darüber eine Mittheilung gemacht (1), dafs der bei Zersetzung unterschwefligs. Salze, durch Salzsäure z. B., sich ausscheidende Schwefel aus zwei Varietäten besteht, einem weichen und in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel und einem weichen und in Schwefelkohlenstoff löslichen, welcher letztere aber bei dem Verdunsten dieses Lösungsmittels zu unlöslichem wird.

(1) Ann. ch. phys. [3] L, 376; Instit. 1857, 151.

Schwefel. Berthelot hebt hervor, dafs sich diefs nur an dem aus unterschwefligs. Salzen frisch ausgeschiedenem Schwefel nachweisen läfst, sofern diese beiden Varietäten des weichen Schwefels allmälig (die zuerst in Schwefelkohlenstoff lösliche Varietät auch beim Aufbewahren dieser Lösung in derselben) in löslichen und krystallisirbaren Schwefel übergehen.

An diese Veröffentlichungen Berthelot's sich weiter anschliefsende Mittheilungen über die Frage, inwiefern die verschiedenen Zustände des Schwefels den verschiedenen Rollen entsprechen, welche er bei Bildung chemischer Verbindungen spielen kann, gehören dem folgenden Jahresberichte an.

J. W. Mallet (1) hat — als Beweis dafür, dafs für die Bildung des rothen Schwefels mehrmaliges Erhitzen und Abkühlen nicht nothwendig sei, sondern auch einmaliges Erhitzen genügen könne — eine Beobachtung mitgetheilt, dafs Schwefel, bis zur Entzündung erhitzt die durch Luftabschlufs unterbrochen wurde, dann zu einer bräunlichrothen krystallinischen Masse erstarrte, welche ihre Farbe dauernd behielt und bei dem Schmelzen eine dunkelbraune Flüssigkeit, dann rasch abgekühlt eine dunkelrothe amorphe Masse gab, welche allmälig zu einer rothbraunen undurchsichtigen wurde. Zu dem Versuche war Stangenschwefel angewendet worden (2).

Nach Regnault's Beobachtung wird bekanntlich weicher Schwefel, wenn auf etwa 93° erwärmt, rasch und unter Temperaturerhöhung auf 110° krystallinisch. R. Weber (3) fand, dafs auch der durch Behandlung von weichem Schwefel mit Schwefelkohlenstoff erhaltene unlösliche Schwefel, welcher bei 100° zusammensintert und löslich wird, bei dieser Umwandlung Wärme entwickelt; die Temperatur

(1) Sill. Am. J. [2] XXIII, 185; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 446. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 288 ff. — (3) Pogg. Ann. C, 127; im Ausz. Arch. ph. nat. XXXV, 56.

solchen Schwefels, welcher der Hitze der Dämpfe von siedendem Wasser ausgesetzt war, stieg allmälig auf 104 bis 106° und sank dann auf die der umgebenden Dämpfe. Bei dem aus Schwefelblumen dargestellten unlöslichen Schwefel war, als er einer Temperatur von 100° ausgesetzt löslich und krystallinisch wurde, eine Temperaturerhöhung nicht mit Sicherheit zu beobachten, vielleicht weil bei ihm die Umwandlung zu langsam vor sich geht.

Schweflige Säure.

Wir stellen hier die Resultate der chemisch-krystallographischen Untersuchungen zusammen, welche Marignac (1) über eine Reihe von schwefligs. Verbindungen ausgeführt hat. — *Neutrales schwefligs. Ammoniak* (2) erhielt er bei Zusatz von Alkohol zu einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von schwefliger Säure oder bei dem Erkalten einer in der Wärme concentrirten Lösung in Krystallen, die nicht zerfliefslich sind und an der Luft erst nach langer Zeit zu schwefels. Salz werden; die Krystalle, $NH_4O, SO_2 + HO$, sind monoklinometrische Combinationen $\infty P . \infty P2 . \infty P\infty . 0P . (P\infty) . + P . + 2P\infty$ und ergaben die Neigung $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 67°0'$, $\infty P2 : \infty P2 = 105°52'$, $0P : \infty P\infty = 97°59'$, $0P : (P\infty) = 142°12'$, $0P : \infty P = 94°24'$, $0P : + P = 135°2'$, $0P : + 2P\infty = 130°8'$ (3). Bei dem Verdunsten einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von schwefligs. Ammoniak im leeren Raum über Schwefelsäure kry-

(1) In der S. 5 angef. Abhandl. — (2) Dieses Salz bildet sich auch, wenn die Lösung überschüssiges Ammoniak enthält (eine basische Verbindung konnte Marignac nicht erhalten), und auch aus Lösung, welche etwas überschüssige schweflige Säure enthält. — (3) Rammelsberg (in der S. 5 angef. Schrift, 26) beschreibt dieselben Formen (er fand $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 66°30'$, $0P : \infty P\infty = 97°38'$, $0P : \infty P = 94°8'$, $0P : (P\infty) = 141°40'$) für ein saures Salz $NH_4O, 2SO_2 + 5HO$. Marignac betrachtet es als unzweifelhaft, dafs das von Rammelsberg untersuchte Salz das oben beschriebene neutrale gewesen sei, und macht darauf aufmerksam, dafs in $NH_4O, SO_2 + HO$ und $NH_4O, 2SO_2 + 5HO$ fast genau derselbe Procentgehalt an schwefliger Säure enthalten ist.

Schweflige Säure.

stallisirt *zweifach-schwefligs. Ammoniak* $NH_4O, 2SO_2$ in farblosen, leicht zerfliefslichen Krystallen, rhombischen Combinationen $\infty P . \infty \breve{P}\infty . \breve{P}\infty$ ($\infty P : \infty P = 129^0 20'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 136^0 0'$). — *Schwefligs. Natron-Ammoniak* $2NaO, NH_4O, HO, 4SO_2 + 8HO$ krystallisirt in dünnen Tafeln, monoklinometrischen Combinationen $0P . \infty P . + P\infty . + 2P\infty$, an welchen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 97^0 52'$, $0P : \infty P = 131^0 50'$, $0P : + P\infty = 63^0 52'$, $0P : + 2P\infty = 39^0 57^0$ (bei der von Marignac gewählten Deutung der Flächen sind die Hauptaxe und die Klinodiagonale unter $27^0 48'$ zu einander geneigt). — Für das krystallisirte *neutrale schwefligs. Natron* fand Marignac, übereinstimmend mit Rammelsberg's früheren Analysen (1), die Zusammensetzung $NaO, SO_2 + 7HO$; die Krystallform fand er, mit Rammelsberg's (2) Bestimmungen im Einklang, monoklinometrisch, mit den vorherrschenden Flächen $0P . \infty P\infty . \infty P . - P\infty . + 2P\infty . {}^3/_2 P {}^3/_2$ u. a. und den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 65^0 0'$, $0P : \infty P\infty = 93^0 36'$, $0P : - P\infty = 144^0 40'$, $0P : + 2P\infty = 121^0 25'$. Das *zweifach-schwefligs. Natron* erhielt Marignac, wie früher Muspratt, bald wasserfrei, bald mit 1 Aeq. Wasser, ohne dafs die Bedingungen für die Bildung der einen oder der anderen Verbindung sich hätten ermitteln lassen. — *Zweifach-schwefligs. Kali* $KO, HO, 2SO_2$ bildet monoklinometrische Krystalle, welche, in der Richtung der Orthodiagonale verlängert ausgebildet, die Flächen $0P . \infty P\infty . + {}^1/_3 P\infty . - P\infty . - {}^1/_5 P\infty . \infty P$ zeigen und die Neigungen $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt $= 85^0 30'$, $0P : \infty P\infty = 94^0 46'$, $0P : + {}^1/_3 P\infty = 138^0 36'$, $0P : - P\infty = 116^0 5'$, $0P : \infty P = 93^0 30'$ ergaben. Das *wasserfreie zweifach-schwefligs. Kali* $KO, 2SO_2$ bildet gleichfalls monoklinometrische Krystalle, an welchen die Flächen $0P . \infty P . \infty P2 . + P\infty$ (parallel dieser Fläche ist Spalt-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 337. — (2) Krystallographische Chemie, 67.

barkeit vorhanden). $+ 2P\infty$, $- {}^1/_2 P\infty$ u. a. und die Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 85°0′, $0P : \infty P$ = 116°44′, $0P : + P\infty$ = 125°25′; die durch das Vorherrschen von $0P$ tafelförmigen Krystalle sind zu Zwillingen mit $0P$ als Zusammensetzungsfläche und aufserdem zu regelmäfsigen Aggregaten mit $(\infty P\infty)$ als Zusammensetzungsfläche verwachsen. – Die Krystalle des *schwefligs. Magnesia-Ammoniaks* $3MgO, NH_4O, 4SO_2 + 18HO$, für welche Rammelsberg (1) triklinometrische Krystallform vermuthet hatte, sind nach Marignac monoklinometrisch, in Richtung der Orthodiagonale verlängerte Combinationen $0P . \infty P\infty . + {}^2/_3 P\infty . + {}^4/_3 P\infty . \infty P . (\infty P\infty) . + P$; es ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 64°0′, $0P : \infty P$ = 107°50′, $0P : \infty P\infty$ = 125°18′, $0P : + P$ = 132°50′; die Krystalle sind deutlich spaltbar parallel $\infty P\infty$. – Die Krystalle des *schwefligs. Zinkoxyds* $2 (ZnO, SO_2) + 5HO$ scheinen monoklinometrisch zu sein, Combinationen $\infty P . \infty P\infty . (\infty P\infty) . 0P . + P . - P\infty . (P\infty)$, wo $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 100°20′, $0P : \infty P\infty$ = 93°40′, $0P : (P\infty)$ = 140°40′; meistens sind sie durch das nur theilweise Auftreten von Flächen verzerrt.

Schweflige Säure.

Senarmont fand, wie Rammelsberg (2) mittheilt, an rhomboëdrischen Krystallen, welche *unterschwefels. Bleioxyd und unterschwefels. Strontian* gemischt enthielten $\left(\begin{matrix}PbO\\SrO\end{matrix}, S_2O_5 + 4HO\right)$, die Flächen $+R . - {}^1/_2 R . - {}^2/_3 R . - 2R . \infty R . \infty P2 . 0R$; für R ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 1,5, die Neigung der Flächen in den Endkanten = 82°50′, $0R : R$ = 120°0′.

Unterschwefelsäure.

J. Nicklès (3) empfiehlt zur Befreiung der Schwefelsäure, welche gewöhnlich etwas Flufssäure enthalte, von

Schwefelsäure.

(1) Krystallographische Chemie, 233. — (2) In der S. 5 angef. Schrift, 32. — (3) Compt. rend. XLV, 250; Instit. 1857, 273; J. pharm. [3] XXXII, 210; Sill. Am. J. [2] XXIV, 397; J. pr. Chem. LXXIII, 190.

dieser Verunreinigung, die mit dem zweifachen Volum Wasser verdünnte Säure längere Zeit (etwa 15 Stunden) unter Ersetzung des verdunstenden Wassers gelinde zu erhitzen; die nachher concentrirte Säure prüft er, ob sie noch Flufssäure enthalte, indem er den bei dem Verdünnen mit Wasser und Erwärmen, oder auch bei der Einwirkung auf reinen kohlens. Kalk oder Baryt, sich erhebenden Dampf auf eine mit Wachs überzogene und mit Figuren bezeichnete Quarzplatte einwirken läfst; die Anwendung einer Glastafel an der Stelle der Quarzplatte gebe trügende Resultate (1).

Schwefelkohlenstoff.

Nach Berthelot (2) ist Schwefelkohlenstoff weit entzündlicher als Aether. Man kann eine in vollem Glühen befindliche (doch nicht flammende) Holzkohle in Aether ablöschen, ohne dafs dieser sich entzündet (im Dunklen zeigt sich über dem Aether ein schwacher Lichtschimmer; Aldehyd bildet sich dabei), und dieselbe Kohle, sobald sie nicht mehr glüht in Schwefelkohlenstoff gebracht, entzündet diesen.

E. Baudrimont (3) machte vorläufige Mittheilungen über eine niedrigere Schweflungsstufe des Kohlenstoffs, CS. Diese Verbindung bildet sich nach Baudrimont bei Zersetzung des Dampfs des gewöhnlichen Schwefelkohlenstoffs CS_2 durch Platinschwamm oder Bimsstein bei Rothglühhitze, wo sie, während Schwefel sich abscheidet, als Gas entweicht; man erhält sie seiner Angabe nach auch zugleich mit dem gewöhnlichen Schwefelkohlenstoff bei der Darstellung des letzteren; sie bildet sich bei der Zersetzung des Dampfes von CS_2 durch Kienrufs, Holzkohle oder namentlich Thierkohle bei Rothglühhitze, ferner bei der Zersetzung des Dampfes von CS_2 durch Wasserstoff bei Glüh-

(1) Vgl. den Bericht über analytische Chemie. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 486; J. pharm. [3] XXXI, 410. — (3) Compt. rend. XLIV, 1000; Instit. 1857, 167; J. pr. Chem. LXXI, 365; Chem. Centr. 1857, 572; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 256.

Schwefelkohlenstoff.

hitze, bei dem Glühen von Schwefelantimon mit überschüssiger Kohle, bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Schwefelwasserstoff oder von schwefliger Säure auf Sumpfgas oder von Sumpfgas auf Chlorschwefel bei Rothglühhitze, ferner bei der Zersetzung des Schwefelcyans durch Hitze. Das erste Verfahren giebt die neue Verbindung am reinsten; bei den anderen Bildungsweisen erhält man sie mit Schwefelwasserstoff oder Kohlenoxydgas gemengt. Man reinigt sie, indem man sie rasch durch eine Lösung von essigs. Bleioxyd und durch eine salzs. Lösung von Kupferchlorür streichen läfst, dann trocknet und über Quecksilber auffängt. Die Verbindung CS ist gasförmig, farblos, an Schwefelkohlenstoff erinnernd doch nicht unangenehm und stark ätherartig riechend; sie brennt mit schöner blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure, schwefliger Säure und Abscheidung von etwas Schwefel; ihr spec. Gew. ist etwas gröfser als das der Kohlensäure; in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz verdichtet sie sich nicht. Wasser löst von ihr etwa ein dem seinigen gleiches Volum, zersetzt sie aber ziemlich rasch zu Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd; in Alkohol und in Aether ist sie nicht löslicher, von Kupferchlorürlösung wird sie nicht absorbirt. Eine Lösung von essigs. Bleioxyd wird durch sie nicht sogleich geschwärzt, doch geschieht dies nach mehrstündiger Einwirkung und nach einigen Tagen hat vollständige Zersetzung zu Kohlenoxyd und Schwefelblei stattgefunden. Alkalilösungen oder Kalkwasser zersetzen sie rasch zu Schwefelmetall und Kohlenoxyd. Bei Rothglühhitze wird die Verbindung CS leicht zersetzt durch Platinschwamm, oder durch Wasserdampf zu Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd, oder noch leichter durch Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff und einem Kohlenwasserstoff, vollständig durch Kupfer zu graphitartiger Kohle und Schwefelkupfer. Mit einem gleichen Volum Chlorgas gemischt den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird sie unter theilweiser Condensation und Bildung von noch nicht

genauer untersuchten Producten zersetzt. — Persoz (1) hat daran erinnert, dafs er bereits früher (2) auf die Bildung einer gasförmigen Verbindung, welche sich bei langsamer Einwirkung von Schwefel auf glühende Kohlen bildet, aufmerksam gemacht und dieselbe als die dem Kohlenoxyd entsprechende Schwefelverbindung des Kohlenstoffs betrachtet hat.

Schwefelmetalle.

Kobell (3) untersuchte das Verhalten der natürlich vorkommenden Schwefelmetalle zur Salzsäure unter galvanischem Einflufs. Kupferkies wird mit Salzsäure (auf 1 Vol. concentrirte Säure 1 Vol. Wasser) befeuchtet nicht verändert, aber bei Berührung der befeuchteten Stelle mit Zink tritt sogleich Schwefelwasserstoffentwickelung ein. Eisen an der Stelle des Zinks in gleicher Weise angewendet scheint nicht dieselbe Wirkung auszuüben, aber bei dem Uebergiefsen eines Gemenges von fein zerriebenem Kupferkies und feinem Eisenpulver mit Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff reichlich. Andere natürlich vorkommenden Schwefelmetalle, welche für sich mit Salzsäure nicht Schwefelwasserstoff entwickeln, verhalten sich, mit Eisenpulver gemengt und mit Salzsäure übergossen, ebenso (nur Realgar, Auripigment und Molybdänglanz zeigen die Reaction nicht), und Kobell empfiehlt dies Verhalten zur Erkenhung des Schwefels in solchen Mineralien und zur Unterscheidung derselben von ähnlichen aber schwefelfreien.

Selen.

Nach einer Mittheilung Giseke's (4) hat Böttger in dem Flugstaube der Röstöfen auf dem Mansfeld'schen Entsilberungswerke Selen gefunden, welches darin unver-

(1) Compt. rend. XLIV, 1218; Instit. 1857, 199. — (2) Introduction à l'Étude de la Chimie moléculaire (1887), 117. — (3) Anzeigen der k. bayr. Acad. d. Wissensch. 1857, Nr. 86 u. 87; J. pr. Chem. LXXI, 146; Chem. Centr. 1857, 650; Dingl. pol. J. CXLVI, 432; Phil. Mag. [4] XIV, 399. — (4) Arch. Pharm. [2] XC, 298; J. pr. Chem. LXXI, 512; Chem. Centr. 1857, 541.

bunden und in hinlänglicher Menge vorkommt, dafs es für den Verkauf an Chemiker isolirt wird. Böttger stellt das Selen dar durch Schlämmen des Flugstaubs, Auswaschen der schwereren Theile mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser, Schmelzen mit Potasche oder Soda, Auslaugen der gepulverten Schmelze, Stehenlassen der braunrothen Flüssigkeit an der Luft, Abfiltriren des sich ausscheidenden Selens und Destilliren desselben.

Jod.

Nach Versuchen von Wittstein (1) ist in bei 10 bis 12° mit Jod gesättigtem reinem Wasser auf 5524 Th. Wasser 1 Th. Jod enthalten.

Jodmetalle.

Nach Doveri und Stefanelli (2) werden Jodalkalimetalle beim Erhitzen mit entwässertem schwefels. Kalk unter Luftzutritt vollständig zersetzt, Jod verflüchtigt sich und der Rückstand enthält schwefels. Alkali und freien Kalk. Dieselbe Zersetzung geht auch bei Luftabschlufs vor sich, wenn dem Gemenge Braunstein zugesetzt ist. Braunstein zersetzt aber auch für sich mit Jodnatrium erhitzt (etwas schon, wenn bei gewöhnlicher Temperatur damit zusammengerieben) das letztere vollständig unter Austreibung des Jods; ebenso, wie der Braunstein, verhalten sich beim Erhitzen mit Jodnatrium auch andere, Sauerstoff leichter abgebende Oxyde (Bleihyperoxyd, Mennige, Kupferoxyd, Eisenoxyd). Doveri und Stefanelli sind der Ansicht, die Zersetzung der Jodalkalimetalle durch Erhitzen mit Braunstein könne wohl zur Gewinnung des Jods benutzt werden. Sie geben noch an, dafs auch aus Brommetallen durch Erhitzen mit Braunstein Brom frei gemacht wird.

J. B. Reade (3) machte über Verbindungen von Jodmetallen mit Ammoniak folgende Angaben. Jod bis zum anfangenden Verdampfen erhitzt und mit etwas wässerigem Ammoniak übergossen löse sich reichlich darin; in der so erhaltenen Flüssigkeit löse sich Blattgold rasch und bei dem Ver-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 201. — (2) Cimento VI, 289. — (3) Pharm. J. Trans. XVII, 221; Instit. 1858, 22.

dunsten der Lösung krystallisiren schwarze vierseitige Prismen; Silberblättchen und Quecksilber lösen sich darin, gleichfalls unter Bildung krystallisirbarer Verbindungen; Kobalt löse sich auch etwas in jener Flüssigkeit; auch Titan (Read betrachtet noch die Hohofenkrystalle von Cyanstickstofftitan als metallisches Titan) löse sich darin unter Bildung einer krystallisirbaren Verbindung, und selbst auf Thonerde wirke jene Flüssigkeit unter Bildung von Jodaluminium-Ammoniak ein.

Jodsäure.

Marignac (1) hat folgende Verbindungen der Jodsäure krystallographisch und chemisch untersucht. Für *Jodsäurehydrat* JO_5, HO hatten Schabus und Marignac einerseits, Rammelsberg andererseits wesentlich verschiedene Krystallformen beschrieben (2), und Marignac diese Verbindung hiernach als dimorph betrachtet. Bei seinen neueren Versuchen erhielt Marignac das Jodsäurehydrat gröfstentheils in der zuerst von Schabus beschriebenen Form, einen kleineren Theil aber zugleich in der von Rammelsberg beschriebenen. Für die letzteren Krystalle, tafelförmige rhombische Combinationen $0P . \infty P . P . \breve{P}\infty . {}^1/_2 \breve{P}\infty$ (P zeigt sich gewöhnlich sphenoïdisch-hemiëdrisch; die brachydiagonalen Formen treten durch sehr verschieden grofse Ausdehnung wie Hemidomen auf), fand er $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 114°46′, $(\breve{P}\infty) : (\breve{P}\infty)$ daselbst = 79°38′; die Krystalle sind sehr leicht spaltbar parallel 0P, deutlich auch parallel ∞P. Für die von Mitscherlich als $NaJ + NaO, JO_5 + 20 HO$, von Penny als $3 NaJ + 2 (NaO, JO_5) + 38 HO$ betrachtete (3) *Verbindung von Jodnatrium* und *jods. Natron* giebt Marignac nach seinen Analysen die Zusammensetzung $3 NaJ + 2 (NaO, JO_5) + 40 HO$; diese Verbindung krystallisirt in hexagonalen Tafeln, $0R . \infty R$ mit $+R . -{}^1/_2 R$ u. a. ($0R : +R$ = 115°7′, $0R : -{}^1/_2 R$ = 133°10′). —

(1) In der S. 5 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 296. — (3) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 105 f.

Jodsäure.

Jods. Magnesia $MgO, JO_5 + 4 HO$ krystallisirt monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty . + P . - P . 0 P . - {}^1/_2 P \infty$; es ist im klinodiagonalen Hauptschnitt die Neigung $\infty P : \infty P = 78^0 20'$, $+ P : + P = 91^0 53'$, $- P : - P = 102^0 30'$, ferner $0 P : \infty P \infty = 100^0 40'$, $0 P : - {}^1/_2 P \infty = 155^0 32'$; die Krystalle sind sehr deutlich spaltbar parallel $\infty P \infty$. — Für den aus salpetersäurehaltiger Lösung krystallisirten *jods. Kalk* giebt Marignac an, dafs seine Messungen der Krystalle mit denen von Senarmont übereinstimmen, und dafs er die Zusammensetzung solcher Krystalle $= CaO, JO_5 + 6 HO$ gefunden. Senarmont fand, wie Rammelsberg (1) mittheilt, für diese Krystalle rhombische Form, die Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 3 P . P . 0 P . 3 \breve{P} \infty . 4 \breve{P} \infty$, das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe $= 0{,}4357 : 1 : 0{,}5231$, die Neigung $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 132^0 55'$, $0 P : P = 127^0 22'$, $0 P : 3 P = 104^0 17'$.

Die Krystalle des *zweifach-jods. Kali's*, welche Rammelsberg (2) zuerst als wasserfrei $(KO, 2 JO_5)$ betrachtet hatte und die nach Marignac (3) $KO, HO, 2 JO_5$ sind, betrachtet Rammelsberg jetzt (4) nach seinen Analysen als $2 (KO, 2 JO_5) + 3 HO$.

Ueberjodsäure.

Rammelsberg (5) fand für *überjods. Natron* NaO, JO_7 quadratische Krystallform ($P . P \infty$; für P ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe $= 1 : 1{,}59$, die Neigung $P : P$ in den Endkanten $= 99^0 30'$, in den Seitenkanten $= 132^0 4'$); die Krystalle sind farblos. Für *zweifach-basisch-überjods. Silberoxyd* $2 AgO, JO_7 + 3 HO$ fand er rhomboëdrische Krystallform ($R . - {}^1/_2 R . 0 R$; für R ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe $= 1 : 2{,}0653$,

(1) In der S. 5 angef. Schrift, 71. Der krystallinische Niederschlag aus jods. Natron und Kalksalzen ist nach Rammelsberg $CaO, JO_5 + 5 HO$. — (2) Krystallogr. Chem. 145. — (3) Jahresber. f. 1856, 297. — (4) In der S. 5 angef. Schrift, 67. — (5) In der S. 5 angef. Schrift, 72.

die Neigung R : R in den Endkanten = 74°0′, 0 R : R = 112°45′); die hellgelben Krystalle färben sich am Lichte dunkel.

Brom-Verbindungen.

Nach Fritzsche (1) krystallisirt aus einer broms. Natron und Bromnatrium enthaltenden Lösung, namentlich der durch Eintragen von Brom in Natronlauge erhaltenen Flüssigkeit, neben jenen einfachen Salzen auch ein Doppelsalz beider. Diese *Verbindung von Bromnatrium und broms. Natron* krystallisirt meist in feinen Nadeln; einmal erhaltene bestimmbare Krystalle erkannte Kokscharow als monoklinometrische Combinationen ∞P . ∞P∞ . (∞P∞) . + P . 0P (Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 0,71004 : 1 : 0,78714, Winkel der beiden ersteren Axen = 80°43′; ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 77°9′, ∞P : + P = 136°13′, ∞P : 0P = 84°16′; häufige Zwillingsbildung mit ∞P∞ als Zusammensetzungsfläche). Für diese Verbindung, deren Krystalle meistens mit broms. Natron durchwachsen sind und davon auch durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus der Mutterlauge nicht befreit werden können (durch Wasser und durch Alkohol werden sie unter Ausscheidung des schwerer löslichen broms. Natrons zersetzt), nimmt Fritzsche nach seinen Analysen die Formel 2 NaBr + 3 (NaO, BrO_5) + 6 HO an. Marignac (2), welcher dasselbe Salz in gleicher Weise erhielt (nach ihm ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 77°6′, + P : + P daselbst = 103°20′, 0P : ∞P∞ = 80°44′, ∞P : 0P = 84°10′, ∞P : + P = 136°20′), fand seine Zusammensetzung = NaBr + 2 (NaO, BrO_5) + 4 HO; er bemerkt, dafs man die Verbindung auch als NaO, BrO_3 betrachten könnte, das leichte Zerfallen der-

(1) Petersb. Acad. Bull. XV, 278; J. pr. Chem. LXXI, 219; Ann. Ch. Pharm. CIV, 186; Chem. Centr. 1857, 350. — (2) In der S. 5 angef. Abhandl. Die oben angegebenen Winkel beziehen sich auf die von Kokscharow gewählte Deutung der Flächen; Marignac nimmt, was Kokscharow als 0P betrachtet, für + P∞, Kokscharow's + P für (P∞).

selben in Bromnatrium und broms. Kali sie aber als ein Doppelsalz beider Salze characterisirt.

Brom-Verbindungen.

Marignac hat noch folgende broms. Salze krystallographisch und chemisch untersucht. *Broms. Kali* KO, BrO_5 — für welches Rammelsberg (1) bereits bezweifelt hatte, dafs die Krystalle dem regulären System angehören — krystallisirt in Rhomboëdern von 86°18′ Endkantenwinkel und davon sich ableitenden Formen (namentlich kommen auch die Flächen — ½ R und 0 R vor, aber nur an dem Einen Ende der Hauptaxe). *Broms. Baryt* BaO, BrO_5 + HO, welchen schon Rammelsberg (2) als mit chlors. Baryt isomorph erkannt hatte, krystallisirt monoklinometrisch, mit den Flächen ∞P . ∞P∞ . (∞P∞) . P∞ . 0P . + P∞ . — P∞ u. a., und mit den Winkeln ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 82°10′, (P∞) : (P∞) daselbst = 79°5′, 0P : ∞P∞ = 93°2′, ∞P∞ : — P∞ = 138°0′. *Broms. Kalk* CaO, BrO_5 + HO krystallisirt gleichfalls monoklinometrisch, mit den Flächen ∞P . ∞P2 . (∞P∞) . +P . —P . +(2P2) . —(2P2) . + P∞ . — 3P∞ . (½P∞); es ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 79°56′, ∞P2 : ∞P2 daselbst = 118°22′, + P : + P daselbst = 98°41′, — P : — P daselbst = 106°22′, (½P∞) : (½P∞) daselbst = 123°33′. *Broms. Silberoxyd* AgO, BrO_5 krystallisirt quadratisch, in glänzenden milchweifsen prismatischen Combinationen ∞P . ∞P∞ . P . P∞ . 0P . 2P2 (P : P in den Endkanten = 121°58′, in den Seitenkanten = 86°38′); es ist isomorph mit dem chlors. Silberoxyd (3).

Fluor.

Nach J. Nicklès (4) ist Fluor in geringer Menge in den Mineralwassern von Contrexéville, Plombières und Vichy enthalten, in dem letzten in der geringsten Menge. In einer weiteren Mittheilung (5) giebt Nicklès als Resultate sei-

(1) Krystallographische Chemie, 143. — (2) Daselbst. — (3) Jahresber. f. 1855, 419. — (4) Compt. rend. XLIV, 783; Instit. 1857, 121; J. pharm. [3] XXXII, 50; J. pr. Chem. LXXI, 319. — (5) Compt. rend. XLV, 331; Instit. 1857, 297; J. pr. Chem. LXXII, 462; vgl. auch J. pharm. [3] XXXII, 269; Sill. Am. J. [2] XXIV, 395.

Fluor. ner Untersuchungen über das Vorkommen des Fluors Folgendes an. Fluor ist in dem Blut in sehr geringer Menge enthalten, auch in dem Harn; der Fluorgehalt der Knochen ist weit geringer (in 1 Kilogrm. Knochensubstanz kaum 5 Centigrm. Fluorcalcium betragend), als bisher angenommen wurde; die gewöhnlichen Trinkwasser und vegetabilischen Nahrungsmittel enthalten nur äufserst schwache Spuren Fluor, die Mineralwasser manchmal verhältnifsmäfsig weit mehr (namentlich nennt Nicklès die von Contrexéville, Antogast und Châtenois); der Gehalt der Flufswasser an Fluor ist sehr ungleich (am wenigsten fand Nicklès in dem Wasser der Seine bei Paris und in dem des Rheins bei Strafsburg, am meisten in dem der Somme bei Amiens); im Wasser des atlantischen Meeres liefs sich Fluor nicht nachweisen; Fluorcalcium finde sich in allen Gewässern, die zweifach-kohlens. Kalk enthalten, und könne sich finden in allen Gesteinen und Mineralien, die durch Sedimentbildung entstanden. Bezüglich Nicklès' Verfahren zur Nachweisung des Fluors vgl. den Bericht über analytische Chemie.

Fluorverbindungen. Marignac (1) hat eine Reihe von Fluorverbindungen krystallographisch untersucht, und jedesmal die Zusammensetzung der untersuchten Substanzen durch die Analyse festgestellt. *Fluornatrium-Fluorwasserstoff* NaFl, HFl krystallisirt in kleinen Rhomboëdern, mit 74°36′ Endkantenwinkel, die häufig zu Zwillingskrystallen, mit 0P als Zusammensetzungsfläche, verwachsen sind. — *Fluorkalium-Fluorwasserstoff* KFl, HFl bildet quadratische Tafeln, von welchen Marignac nur angiebt, dafs seine Messungen mit denen Senarmont's übereinstimmen (2). *Fluorsiliciumammonium*

(1) In der S. 5 angef. Abhandl. — (2) Senarmont (in der S. 5 angef. Schrift Rammelsberg's, 18) beobachtete für diese Verbindung die quadratische Combination 0P . P . ∞P (P : P in den Seitenkanten = 80°44′, in den Endkanten = 125°30′; Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,6008).

Fluorverbindungen.

$3 NH_4Fl + 2 SiFl_3$ und *Fluorsiliciumkalium* $3 KFl + 2 SiFl_3$ krystallisiren regulär, das erstere mit den Flächen $O . \infty O \infty$, das letztere (seiner Schwerlöslichkeit in Wasser wegen nur schwierig durch langsames Abkühlen einer heifsgesättigten wässerigen Lösung in mefsbaren Krystallen zu erhaltende) Salz in Octaëdern. — *Fluorsiliciumnatrium* $3 NaFl + 2 SiFl_3$ bildet kleine glänzende Krystalle, hexagonale Combinationen $\infty P . \infty P 2 . P . 0 P$ (an den Enden sind die Krystalle meistens schlecht ausgebildet); es ist $\infty P : P = 123^0 3'$. — Die Krystalle des *Zinnfluorürs* SnFl sind dünne Tafeln, monoklinometrische Combinationen $0 P . \infty P \infty . \infty P . - P . + {}^2/_3 P . + P \infty . + 2 P \infty$ u. a.; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt* $= 42^0 35'$, $0 P : \infty P \infty = 109^0 24'$, $0 P : + P \infty = 149^0 29'$, $0 P : - P = 129^0 38'$, $0 P : + {}^2/_3 P = 133^0 12'$. — Wasserhaltiges *Fluorsilber* erhielt Marignac nur in quadratischen Octaëdern mit der Zusammensetzung $AgFl + 2 HO$ (1); die Krystalle zeigen P, manchmal in der Richtung einer Seitenkante prismatisch verlängert, selten mit ${}^1/_3 P$, welches dann nur an dem Einen Ende der Hauptaxe auftritt; es ist $P : P$ in den Seitenkanten $= 125^0 14'$, in den Endkanten $= 102^0 13'$; schon bei geringer Temperaturerhöhung wird das Salz braungelb.

Stickstoff. Stickoxydul.

Nach Berthelot (2) bildet Stickoxydul bei dem Ueberleiten über dunkelroth glühenden Natron-Kalk kein Ammoniak. Bei Versuchen, wo Stickoxydulgas mit weingeistiger Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren auf 100 bis 200⁰, mit wässeriger Kalilösung auf 100 bis über 300⁰ lange Zeit erhitzt wurde, trat keine Absorption des Gases ein.

Salpetersäure.

Boussingault (3) hat Untersuchungen über den Salpetergehalt des Bodens und der Gewässer veröffentlicht. Er theilt eine Anzahl Bestimmungen des Salpetergehalts verschiedener Bodenarten und von Brunnen-, Flufs- und

(1) Vgl. Fremy's Angaben im Jahresber. f. 1856, 305. — (2) Instit. 1857, 270. — (3) Compt. rend. XLIV, 108; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 140.

Salpetersäure.

Quellwassern mit, bezüglich deren wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen. Was die an der Oberfläche der Erde und in nicht tiefen Schichten der Erdkruste circulirenden Wasser betrifft, glaubt er, dafs sie im Allgemeinen mehr durch ihren Salpeter- als durch ihren Ammoniakgehalt auf die Pflanzenentwicklung begünstigend einwirken; umgekehrt sei in meteorischen Niederschlägen der Gehalt an Ammoniak überwiegend über den an Salpetersäure. — Nach einer Bemerkung von Pelouze (1) werden salpeters. Salze durch faulende stickstoffhaltige Substanzen allmälig unter Bildung von Ammoniak zersetzt, und hieraus erkläre es sich, dafs man in Mistjauche z. B. kaum Spuren von salpeters. Salzen finde.

Kemper (2) hat Versuche über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Salpetersäure angestellt. Käufliche chlorfreie Salpetersäure von 1,2 sp. G. wurde selbst bei 0° unter Abscheidung von Schwefel, Bildung von Schwefelsäure und Ammoniak und Entwicklung von Stickoxydgas zersetzt. Nach Millon's Verfahren (Destillation mit $^1/_{100}$ saurem chroms. Kali) von niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs gereinigte Salpetersäure (von 1,18 spec. Gew.) zeigte indessen bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff, abgesehen von einer ganz unerheblichen und nicht zunehmenden Abscheidung von Schwefel, keine Zersetzung. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Salpetersäure zeigte, wenn in verschlossenen Gefäfsen bei 25° oder in lose bedeckten bei 2° während 24 Stunden stehen gelassen, bei wiederholtem Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Zersetzung; wohl aber trat diese vollständig ein, wenn in die bei 20° dem Luftzutritt ausgesetzt gewesene Flüssigkeit wieder Schwefelwasserstoff geleitet wurde. Kemper schliefst, dafs reine Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt

(1) Compt. rend. XLIV, 118. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 342; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 448; Chem. Centr. 1857, 800.

wird (1), und dafs die zur Einleitung der Zersetzung nöthige Menge Untersalpetersäure nicht durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, sondern beim Stehen unter nicht gehindertem Luftzutritt bei mäfsiger Temperatur gebildet wird; nach einmal eingeleiteter Zersetzung werden durch das entstehende Stickoxydgas stets neue Mengen Salpetersäure zu Untersalpetersäure umgewandelt.

Atmosphärische Luft.

Schiel (2) fand in der Luft auf der hohen Prairie (Nordamerika, unter 102° westl. Länge und 38° nördl. Breite), 2330 Fufs über der Meeresfläche, 20,91 pC. Sauerstoff.

Der Kohlensäuregehalt der Luft wurde, nach einem von Mohr an Hlasiwetz mitgetheilten Verfahren, von Gilm (3) zu Insbruck in der Art bestimmt, dafs die Luft (bei jedem Versuch etwa 60 Liter) durch eine mit Barytwasser gefüllte Absorptionsröhre geleitet, der hierin erzeugte Niederschlag von kohlens. Baryt unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln abfiltrirt und ausgewaschen, und dann nach Mohr's Methode (4) quantitativ bestimmt wurde. Es ergab sich, bei 19 im November 1856 bis März 1857 angestellten Versuchen, der Kohlensäuregehalt in 1000 Vol. Luft schwankend zwischen 0,38 und 0,46 Vol., im Mittel = 0,415 Vol.

H. E. Roscoe (5) hat Versuche über die Luft, namentlich ihren Kohlensäure- und Wassergehalt, in bewohnten Räumen angestellt. Wir nehmen hier die auf den Kohlensäuregehalt bezüglichen Resultate auf. Die Bestimmungen wurden ausgeführt, indem ein bekanntes Volum Luft erst über mit Schwefelsäure benetzten Bimsstein und dann über mit Kalilauge benetzten Bimsstein geleitet wurde; die Ge-

(1) Dasselbe war schon früher gefunden; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 808. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIII, 120; J. pr. Chem. LXXII, 378; Chem. Centr. 1857, 958. — (3) Wien. Acad. Ber. XXIV, 279; Chem. Centr. 1857, 759, 760. — (4) Jahresber. f. 1856, 719. — (5) Chem. Soc. Qu. J. X, 251.

Atmosphärische Luft.

wichtszunahme der Kaliröhren und mit ihnen verbundener Schwefelsäureröhren, in welchen das aus der Kaliflüssigkeit verdunstete Wasser wieder abgegeben wurde, lehrte den Kohlensäuregehalt kennen. Roscoe bestätigte zunächst, was auch Pettenkofer gefunden, dafs auch in geschlossenen Räumen durch die Wände (aus gebrannten Steinen und Mörtel), Fensterritzen u. s. w. ein erheblicher Luftwechsel vor sich geht; als in einem nach gewöhnlichem Ausdruck gut geschlossenen Zimmer, in welchem 2 Personen sich befanden, so viel Kohlensäure entwickelt wurde, dafs der Kohlensäuregehalt 7,2 Vol. in 1000 Vol. Luft betrug, war er nach $^1/_2$ Stunde auf 3,3 gesunken, eine Stunde später noch 3,1 Vol. betragend. Directe Versuche zeigten in bestimmtester Weise, dafs Kohlensäure durch gebrannte Steine diffundirt. In dem Freien zu London entnommene Luft enthielt in 1000 Vol. 0,37 Vol. Kohlensäure, Luft in Kasernenzimmern 1,2 bis 1,4, in angefüllten Schulräumen 2,4 bis 3,1. Es wurde noch bestimmt der Kohlensäuregehalt (für 1000 Vol. Luft) in verschiedenen Räumen *A* der Luft 6 Zoll unter der Decke, *B* $2^1/_2$ Fufs über dem Boden entnommen, und gefunden in einem kleinen Wohnraum *A* 1,21, *B* 1,28, in einem Schulraume *A* 3,30, *B* 3,25, ein andermal *A* 2,39, *B* 2,46, in einem andern *A* 2,70, *B* 2,95, in einem Kasernenzimmer *A* 1,38, *B* 1,68, in einem angefüllten Schauspielhaus 30 Fufs über der Bühne 3,21, 4 Fufs darüber 2,64 Vol.

Nach Pettenkofer (1) läfst sich der Kohlensäuregehalt von Luft in folgender Weise bestimmen. Ein trockenes Glasgefäfs von bekanntem Inhalt (3 bis $3^1/_2$ Liter genügen) wird mit der zu untersuchenden Luft durch Einblasen mittelst eines Blasebalgs gefüllt, mit einer Caoutchouckappe, in welcher eine Trichterröhre eingepafst und noch eine verschliefsbare Oeffnung vorhanden ist, ge-

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 292.

Atmosphärische Luft.

schlossen, durch die Trichterröhre ein bekanntes Volum reinen Kalkwassers (30 CC.) eingegossen, nach Verschlufs der Trichterröhre und der anderen Oeffnung in der Caoutchouckappe durch Umschütteln die Kohlensäure der eingeschlossenen Luft an Kalk gebunden, und die Menge des mit Kohlensäure in Verbindung getretenen Kalks bestimmt. Dies geschieht, indem man für ein eben so grofses Volum desselben Kalkwassers ermittelt, wieviel titrirte Oxalsäurelösung (2,25 Grm. reiner krystallisirter Oxalsäure in 1 Liter Wasser gelöst geben eine Lösung, von welcher 1 CC. 1 Milligrm. Kalk entspricht) zugesetzt werden mufs damit ein Tropfen der Flüssigkeit auf Curcumapapier nicht mehr braune Färbnng hervorbringe, ebenso mit der in dem Glasgefäfs enthaltenen Flüssigkeit verfährt, und aus der Differenz der verbrauchten Mengen Oxalsäurelösung auf die Menge des durch Kohlensäure neutralisirten Kalks und die Menge der Kohlensäure selbst schliefst, welche in dem dem Versuch unterworfenen Luftvolum (der Capacität des Glasgefäfses *minus* dem Volum des zugesetzten Kalkwassers) enthalten war. Pettenkofer fand in 1000 Vol. Luft eines Wohnzimmers in München 0,6 Vol. Kohlensäure.

Hinsichtlich der in den letzten Jahren so vielfach besprochenen Frage, ob in der atmosphärischen Luft Jod enthalten sei, hat sich Cloëz (1) auf Grund seiner Versuche dahin ausgesprochen, in der Luft sei sicher keine Spur freien Jods enthalten; die Möglichkeit der Existenz einer Jodverbindung in der Luft sei nicht unbedingt zu läugnen, doch sei dieselbe höchst zweifelhaft. Luca (2) hat die Untersuchungen jetzt ausführlich beschrieben, von welchen nach vorläufigen Mittheilungen einzelne Resultate schon in den vorhergehenden Berichten (3) angegeben wurden; er kommt, nach ausführlicher Discussion aller in Betracht zu ziehenden Umstände, zu dem Resultat, mit den

(1) Instit. 1857, 192. — (2) J. pharm. [3] XXXII, 414; XXXIII, 32. — (3) Jahresber. f. 1854, 309; f. 1855, 316.

gegenwärtig der Analyse zu Gebote stehenden Mitteln sei weder in der atmosphärischen Luft noch in Regenwasser noch in Schnee die geringste Spur Jod nachzuweisen.

Ueber den Ozongehalt der Luft vgl. S. 79 ff.

Ammoniak. In einem Aufsatz über den Ammoniakgehalt des künstlich hervorgebrachten Thau's erinnert Boussingault (1) zuerst daran, dafs er in meteorischen Niederschlägen und namentlich im Thau erhebliche Mengen von Ammoniak gefunden hat (2). Er erörtert, dafs, wie in dem aus der Luft sich absetzenden Thau Ammoniak enthalten ist, so auch das an und in porösen Körpern sich condensirende Wasser ihnen Ammoniak zuführt. Er hat den Ammoniakgehalt von in Paris künstlich aus der Luft (an der Oberfläche eines mit Eis gefüllten Gefäfses) condensirtem Wasser untersucht. Dieses Wasser war klar, wurde durch Barytsalze nicht gefällt, durch salpeters. Silberoxyd etwas getrübt, enthielt Kohlensäure, liefs auch einen Gehalt an Salpetersäure erkennen; der Ammoniakgehalt entsprach 10,8 Milligrm. auf's Liter.

Das $^4/_3$-*schwefels. Ammoniak* $3 NH_4O, HO, 4 SO_3$, dessen Zusammensetzung Mitscherlich (3) früher kennen lehrte, bildet nach Marignac (4) nicht zerfliefsliche dünne Tafeln, monoklinometrische Combinationen $0P . \infty P \infty . + P . - P . - ^1/_3 P . (P\infty)$, mit den Neigungen $0P : \infty P\infty = 102^0 6'$, $0P : (P\infty) = 111^0 7'$, $0P : + P = 102^0 51'$, $0P : - P = 113^0 50'$, $+ P : + P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 64^0 36'$, $- P : - P$ daselbst $= 75^0 4'$; das Salz ist mit der entsprechenden Kaliverbindung (5) isomorph. Das *zweifach-schwefels. Ammoniak* $NH_4O, HO, 2 SO_3$ krystallisirt rhombisch, in prismatischen Combinationen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$, mit den Neigungen $\infty P : \infty P =$

(1) Compt. rend. XLIV, 1033; Cimento VI, 207. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 706. — (3) Pogg. Ann. XXXIX, 198; Berzelius' Jahresber. XVII, 186. — (4) In der S. 5 angef. Abhandl. — (5) Jahresber. f. 1856, 320.

117°0', $\acute{P}\infty$: $\breve{P}\infty$ an der Hauptaxe = 106°44'; das Salz krystallisirt leicht aus einer heifs bereiteten Lösung von neutralem schwefels. Ammoniak in concentrirter Schwefelsäure bei dem Abkühlen derselben, es ist etwas zerfliefslich. Trägt man oxals. Ammoniak in concentrirte Schwefelsäure ein und läfst nicht allzulange kochen, so krystallisirt nachher eine *Verbindung von saurem schwefels. Ammoniak mit Oxalsäure*, NH_4O, HO, $2SO_3$ + HO, C_2O_3, in monoklinometrischen Combinationen $\infty P . \infty P2 . \infty P3 . \infty P\infty . 0P . + P\infty . + 2P\infty$, mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 58°0', $\infty P2 : \infty P2$ = 95°54', $\infty P3 : \infty P3$ = 117°58', $0P : \infty P\infty$ = 117°20', $0P : + P\infty$ = 136°25', $0P : + 2P\infty$ = 104°57'; die Krystalle bilden manchmal Zwillinge, mit $\infty P\infty$ als Zusammensetzungsfläche; sie zersetzen sich bei dem Umkrystallisiren aus Wasser und freie Oxalsäure krystallisirt zuerst heraus.

Ammoniak.

Salpeters. Ammoniak NH_4O, NO_5 krystallisirt nach Marignac (1) in rhombischen Combinationen, Prismen ∞P von 95°40', selten an den Enden deutlich begrenzt durch $\breve{P}\infty$ ($\breve{P}\infty$: $P\infty$ an der Hauptaxe = 86°51') oder P (P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 110°59', im makrodiagonalen = 102°33', im basischen = 115°8'); untergeordnet zeigt sich manchmal auch $\breve{P}2$.

Kalium; Salze desselben.

Krystalle von wasserhaltigem *kohlens. Kali* bestimmte Rammelsberg (2) als monoklinometrische Combinationen $\infty P . (\infty P\infty) . + P . - P . (P\infty) . + P\infty$, mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 96°30', $+P : +P$ daselbst = 106°0', $-P : -P$ daselbst = 125°9', $(P\infty) : (P\infty)$ daselbst = 103°2' (Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,9931 : 1 : 0,8540, Winkel der geneigten Axen = 68°36'). Marignac (3) beobachtete für solche Krystalle dieselbe

(1) In der S. 5 angef. Abhandl. — (2) In der S. 5 angef. Schrift, 74. — (3) In der S. 5 angef. Abhandl.

Kalium; Salze desselben.

Form, aber nach seinen Analysen verwirft er die von Rammelsberg dafür angenommene Formel KO, CO_2 + 2HO und setzt dafür 2 (KO, CO_2) + 3HO.

Das *pentathions. Kali* KO, S_5O_5 krystallisirt nach Rammelsberg (1) monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . (\infty P 3) . \infty P \infty . + P . - P . + (P 3) . - (P 3)$, dem Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,9285 : 1 : 1,2639, dem Winkel der geneigten Axen = 78°45′, und den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 95°24′, + P : + P daselbst = 101°38′, — P : — P daselbst = 112°12′.

R. Böttger (2) machte Mittheilungen über das Verhalten verschiedener Substanzen zu geschmolzenem reinem chlors. Kali. Er fand in diesem ein sehr empfindliches Reagens auf, namentlich in organischen Körpern vorkommendes Mangan, sofern, wenn ein solcher manganhaltiger Körper auf schmelzendes chlors. Kali geworfen und darauf verbrannt wird, die Salzmasse nach dem Erkalten rosenroth oder pfirsichblüthfarben erscheint. Zur Prüfung des anzuwendenden chlors. Kalis auf Abwesenheit von Mangan (das käufliche chlors. Kali erkannte er fast stets als manganhaltig) schmilzt er eine kleine Quantität desselben und wirft etwas reine (aus reinem Zucker bereitete) Kohle hinzu; war das Salz frei von Mangan, so ist es nach dem Erkalten weifs, im andern Falle röthlich. Böttger beschreibt das Verhalten und die Verbrennung verschiedener Substanzen, wenn diese auf geschmolzenes und bis zu beginnender Sauerstoffentwicklung erhitztes chlors. Kali geworfen werden; bezüglich der Einzelnheiten verweisen wir auf die Abhandlung.

Natrium; Salze desselben.

Für die gewöhnlichen Krystalle des *kohlens. Natrons* NaO, CO_2 + 10HO (die monoklinometrische Combination

(1) In der S. 5 angef. Schrift, 28. — (2) Jahresber. des phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1855-1856, 27; J. pr. Chem. LXX, 483; N. Repert. Pharm. VI, 247; Chem. Centr. 1857, 685.

Natrium; Salze desselben.

$\infty P . (\infty P \infty) . \infty P \infty . + P . + P \infty)$ fand Senarmont nach Rammelsberg's Mittheilung (1) die Winkel $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 79°41′, $+ P : + P$ daselbst = 76°28′, $\infty P \infty : + P \infty$ = 121°8′. — Für die Krystalle NaO, CO_2 + 7 HO fand Rammelsberg (2) rhombische Form, mit den Flächen $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \infty \bar{P} 2 . \infty \breve{P} \, ^3/_2 . P . 2 \breve{P} 2 . 2 \breve{P} \infty$; es ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,7509 : 1 : 0,3604, die Neigung $\infty \bar{P} 2 . \infty \bar{P} 2$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 138°50′, $\infty \breve{P} \, ^3/_2 : \infty \breve{P} \, ^3/_2$ daselbst = 83°12′, $2 \breve{P} \infty : 2 \breve{P} \infty$ daselbst = 108°26′. Marignac (3) theilt mit, dafs seine krystallographische Untersuchung dieses Salzes mit den von Rammelsberg gefundenen übereinstimmende Resultate ergeben hat (er giebt noch mehrere andere Flächen an), und dafs die Krystalle sich an der Luft besser halten, wenn sie, statt in reiner Lösung von kohlens. Natron, sich in einer solchen bildeten, die Chlornatrium oder salpeters. Natron enthielt. Rammelsberg ist geneigt, als Krystalle dieses Salzes (mit 7 HO) auch diejenigen zu betrachten, welche Haidinger (4) als NaO, CO_2 + HO beschrieb; auf Grund der Uebereinstimmungen in den Combinationen und Winkeln, welche er und Haidinger gefunden. Marignac fand für das Salz NaO, CO_2 + HO (welches er einmal bei dem Verdunsten einer etwa gleiche Aequivalente von kohlens. Kali und kohlens. Natron enthaltenden und mit letzterem Salz übersättigten Lösung im leeren Raum erhielt, anderemale bei dem Verdampfen einer Lösung von kohlens. Natron bei etwa 80°) rhombische Form, die Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . 0 P . 2 \breve{P} 2 . \bar{P} \infty . 2 \bar{P} \infty . 4 \breve{P} \infty$ (der Habitus ist tafelförmig bald durch das Vorherrschen von 0 P, bald durch das von $\infty \bar{P} \infty$), und die Winkel $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 100°50′, $2 \breve{P} 2 : 2 \breve{P} 2$ daselbst = 108°0′, $\infty \bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ = 116°4′, $\infty \bar{P} \infty : 2 \bar{P} \infty$ = 134°22′. —

(1) In der S. 5 angef. Schrift, 75. — (2) Daselbst. — (3) In der S. 5 angef. Abhandl. — (4) Pogg. Ann. V, 369.

Natrium; Salze desselben.

Kohlens. Kali-Natron $KO, CO_2 + NaO, CO_2 + 12 HO$ krystallisirt nach Marignac in monoklinometrischen Combinationen $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . \infty P 2 . (\infty P 2) . 0 P . + P . + P 2 . + P \infty . + 2 P \infty . (P \infty) . (2 P \infty)$, mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 108°34′ (108°17′), $0 P : \infty P \infty$ = 131°48′, $0 P : \infty P$ = 122°46′ (122°20′), $0 P : + P \infty$ = 124°48′, $0 P : + 2 P \infty$ = 84°19′ (84°42′); nahezu dieselben Winkel (die hier in Klammern beigesetzten) beobachtete nach Marignac's Mittheilung Senarmont. Dieses Doppelsalz scheidet sich bei dem Verdunsten einer gleiche Aequivalente kohlens. Kali und kohlens. Natron enthaltenden Lösung aus; die Krystalle sind luftbeständig. Versuche, das von Margueritte angegebene Doppelsalz $2 (NaO, CO_2) + KO, CO_2 + 18 HO$ zu erhalten, waren fruchtlos, und Marignac ist der Ansicht, diese Formel beruhe auf einer unrichtigen Analyse.

W. Schmidt (1) hat Versuche über das spec. Gewicht verschieden concentrirter Lösungen von Glaubersalz $(NaO, SO_3 + 10 HO)$ angestellt und daraus eine Tabelle abgeleitet, welche das spec. Gew. (*S*, gegen Wasser von derselben Temperatur als Einheit) einer Lösung angiebt, die in 100 Th. *A* Th. 10 fach-gewässertes schwefels. Natron enthält; wir theilen sie hier auszugsweise mit :

S	1,010	1,020	1,030	1,040	1,050	1,060	1,070	1,080	1,090	1,100
A	2,52	5,08	7,54	10,08	12,51	14,98	17,48	19,86	22,28	24,67

Nach Marignac (2) sind die aus s. g. übersättigter Lösung des *schwefels. Natrons* bei gehindertem Zutritt der Luft und langsamem Erkalten anschiefsenden Krystalle $NaO, SO_3 + 7 HO$ (3) wahrscheinlich rhombische Combinationen, mit den Flächen $\infty P . \infty \bar{P} 3 . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty . \frac{1}{3} \breve{P} \infty$ und den Neigungen (sämmtlich im brachydiagonalen Haupt-

(1) Pogg. Ann. CII, 130. — (2) In der S. 5 angef. Abhandl. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 294 f., f. 1851, 333 f.

Natrium: Salze desselben.

schnitt) $\infty P : \infty P = 92^0 40'$, $\infty \bar{P} 3 : \infty \bar{P} 3 = 144^0 42'$, $\check{P} \infty : \check{P} \infty = 92^0 0'$, $^1/_3 \check{P} \infty : {}^1/_3 \check{P} \infty = 144^0 20'$; bei der annähernden Gleichheit der Winkel der Prismen und der brachydiagonalen Domen bleibt es unentschieden, ob die Formen nicht vielleicht quadratische sind (sie wären dann : P . 3P . 0P); genauere Messungen der Winkel sind nicht auszuführen, da es sich in keiner Weise verhindern läfst, dafs die Krystalle nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit sofort undurchsichtig und matt werden. — Aus einer Lösung, welche mit salpeters. Natron gesättigt und mit schwefels. Natron übersättigt war, krystallisirte bei dem Verdunsten im leeren Raum eine *Verbindung von schwefels. und salpeters. Natron*, 2 (NaO, SO_3) + NaO, NO_5 + 3 HO (1) in etwas perlmutterglänzenden dünnen rectangulären Blättchen, rhombischen Combinationen $\infty \mathring{P} \infty . \infty P . \infty \bar{P} 3 . \mathring{P} \infty . 0P$, mit den Neigungen (sämmtlich im brachydiagonalen Hauptschnitt) $\infty P : \infty P = 107^0 0'$, $\infty \bar{P} 3 : \infty \bar{P} 3 = 152^0 18'$, $\mathring{P} \infty : \mathring{P} \infty = 111^0 10'$. Das zuerst von Mitscherlich (2) erhaltene *$^4/_3$-schwefels. Natron* 3 NaO, HO, 4 SO_3 krystallisirt monoklinometrisch, in (meist durch das Vorherrschen von $\infty P \infty$ tafelartigen) Combinationen $\infty P \infty . \infty P 4 . \infty P 2 . (\infty P \infty) . + P . - P . + (2P2) . - (2P2) . + P2 . 0P$, mit den Neigungen $\infty P 4 : \infty P 4$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 134^0 22'$, $\infty P 2 : \infty P 2$ daselbst $= 99^0 51'$, $+ P : + P$ daselbst $= 96^0 18'$, $- P : - P$ daselbst $= 106^0 24'$, $0P : + P = 129^0 30'$, $0P : - P = 136^0 9'$, $0P : \infty P \infty = 102^0 10'$; es bildet sich stets bei dem Umkrystallisiren des 2 f.-sauren Salzes, wo es die zuerst anschiefsenden Krystalle ausmacht. Das *2 f.-schwefels. Natron* NaO, HO, 2 SO_3 krystallisirt in triklinometrischen Combinationen mit vorherrschenden Flächen $\infty ',P, \infty P',, 0P$; es ist $\infty',P . \infty P,' =$

(1) Dasselbe Doppelsalz kann auch aus einer nicht übersättigten Lösung von schwefels. und salpeters. Natron bei freiwilligem Verdunsten derselben krystallisiren. — (2) Pogg. Ann. XXXIX, 198; Berzelius' Jahresber. XVII, 186.

Natrium; Salze desselben.

$104^0 40'$, ∞', P : 0P = $89^0 40'$, ∞ P', : 0P = $95^0 40'$ (bezüglich anderer Flächen und deren Neigungen verweisen wir auf die Abhandlung); dieses Salz scheidet sich, wenn eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von schwefels. Natron bei etwa 50^0 abgedampft wird, in glänzenden aber an der Luft rasch (wohl in Folge oberflächlicher Anziehung von Feuchtigkeit) matt werdenden Krystallen ab. Bei dem Erkalten einer solchen Lösung krystallisirt ein Salz $NaO, HO, 2SO_3 + 2HO$, dessen Krystalle sich an der Luft etwas besser erhalten; dieselben sind monoklinometrische Combinationen $\infty P . + P . - P . + \frac{1}{2}P . 0P$; Marignac giebt die Winkel $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = $98^0 10'$, $+ P . + P$ daselbst = $97^0 10'$, $- P : - P$ daselbst = $125^0 36'$, $0P : \infty P$ = $111^0 54'$, $\infty P : + P$ = $137^0 40'$, $\infty P : - P$ = $152^0 16'$ (Winkel der geneigten Axen = $119^0 35'$).

Lithium u. Lithiumverbindungen.

L. Troost (1) hat eine Monographie des Lithiums und seiner Verbindungen veröffentlicht. Wir haben bezüglich der Resultate seiner Untersuchungen und namentlich der Darstellung des Lithions aus Lepidolith oder Petalit nach früheren Mittheilungen Desselben schon im vorhergehenden Jahresbericht (2) Mehreres mitgetheilt und fügen hier das zur Vervollständigung Dienende hinzu. — Das Atomgewicht des Lithiums fand Troost durch die Analyse von kohlens. Lithion, das aus kohlensäurehaltigem Wasser krystallisirt und bei 200^0 getrocknet war, = 6,5, betrachtet indessen selbst diese Zahl noch nicht als eine definitiv festgestellte. — Bei dem Verbrennen von Lithium in Sauerstoffgas und Erkaltenlassen des Products im Sauerstoffstrom erhält man eine gelblichweiſse schwammige Masse, die auſser wasserfreiem Lithion auch eine gewisse Menge eines Hyperoxyds enthält. — Das wasserfreie *Chlorlithium* erhielt er stets in Reguläroctaëdern krystallisirt; für das

(1) Ann. ch. phys. [3] LI, 103. — (2) Jahresber. f. 1856, 328.

Lithiumverbindungen.

bei niederer Temperatur (unter 10°) krystallisirende Hydrat bestätigte er die Zusammensetzung LiCl + 4HO. — Das *schwefels. Lithion* LiO, SO_3 + HO erhielt Troost in wohl ausgebildeten Krystallen, monoklinometrischen Combinationen 0P . + P∞ . − P∞ . (P∞), am Einen Ende der Orthodiagonale auch Flächen + 2P2 und ($^1/_2$P∞) zeigend; er giebt für diese Krystalle das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,042 : 1 : 1,600, den Winkel der geneigten Axen = 87°22′, die Neigung 0P : + P∞ = 107°14′, 0P : − P∞ = 112°26′, 0P : (P∞) = 122°23′; die Krystalle sind leicht spaltbar parallel (P∞), von 2,02 sp. Gew.; ihre Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht. — *Salpeters. Lithion* krystallisirt bei 15° wasserfrei in Form rhomboëdrischer Krystalle (R . 0R; an R ist der Endkantenwinkel = 105°40′, nahezu eben so grofs wie bei dem salpeters. Natron) von 2,442 sp. G., unter 10° in zerfliefslichen dünnen Prismen LiO, NO_5 + 5HO (1). — Für das krystallisirte neutrale *oxals. Lithion* fand Troost, wie Souchay und Lenssen (2), die Zusammensetzung LiO, C_2O_3, für das saure Salz die Formel LiO, HO, $2C_2O_3$ + 2HO bestätigt. Eine Lösung des letzteren Salzes giebt bei dem Kochen mit Kupferoxyd eine blaue Flüssigkeit, aus welcher sich bei freiwilligem Verdunsten blaue Krystalle von *oxals. Kupferoxyd-Lithion* CuO, LiO, $2C_2O_3$ + 2HO ausscheiden, die sich bei dem Wiederauflösen in Wasser theilweise zersetzen.

Rammelsberg (3) hat die Existenz von *phosphors. Lithion-Natron* 3RO, PO_5, worin 3RO durch Lithion und Natron in wechselnden Verhältnissen repräsentirt sein können, gegen die Schlufsfolgerungen vertheidigt, die W. Mayer aus seinen Versuchen gezogen hatte (4). Rammelsberg fand jetzt, dafs bei Zusatz von kohlens. Natron

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 324. — (2) Jahresber. f. 1856, 449. — (3) Pogg. Ann. CII, 441; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 117. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 380.

Lithiumverbindungen.

zu einer Lösung von $LiO, 2HO, PO_5$ in der Kälte ein krystallinischer Niederschlag entsteht, dessen Zusammensetzung (1) er durch $2 (2LiO, PO_5) + 3 (3LiO, PO_5) + 2^1/_2HO$ oder $2 LiO, PO_5 + 3LiO, PO_5 + HO$ ausdrückt. Zwei Versuche zur Darstellung von phosphors. Lithion-Natron aus Chlorlithium, phosphors. und etwas kohlens. Natron, wo das Ganze zur vollständigen Trockne eingedampft und die Masse mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen wurde bis das Waschwasser nur noch wenig auf Phosphorsäure reagirte, ergaben Producte, deren Zusammensetzung (2) der Formel $3RO, PO_5$ entsprach, und zwar verhielt sich der Gehalt an Lithion und Natron im einen wie 7LiO zu 3NaO, im anderen wie 4LiO zu 3NaO. Rammelsberg betrachtet es als wahrscheinlich, dafs in ihnen eine feste isomorphe Mischung, die sich grofsentheils erst beim Eindampfen der Flüssigkeit bilde, mit variabelen Mengen von $3LiO, PO_5$ gemengt sei, und jene Mischung vielleicht Lithion und Natron nach gleichen Aequivalenten enthalte.

Baryum. Barytsalze.

Nach Wittstein (3) wird der *schwefels. Baryt* mit Sicherheit krystallinisch und leicht filtrirbar gefällt, wenn man die Flüssigkeit vor dem Fällen mit Salpetersäure ansäuert.

Senarmont beobachtete, nach Rammelsberg's Mittheilung (4), für den rhombisch krystallisirenden *unterschwefels. Baryt* $BaO, S_2O_5 + 2HO$ die Combination $\infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . P . 0P . {}^1/_2\bar{P}\infty . {}^1/_2\breve{P}\infty$, und fand die Neigungen $P : \infty\bar{P}\infty = 128^0 20'$, $P : 0P = 130^0 10'$; hier-

(1) Nach Abzug der darin enthaltenen kleinen Menge Kohlensäure als LiO, CO_2 und des darin enthaltenen Natrons als $2 NaO, PO_5$; der Niederschlag wurde unvollständig ausgewaschen analysirt. — (2) Abgesehen vom Wassergehalt (1,6 bis 2,0 pC.; die Präparate waren über Schwefelsäure getrocknet) und von kohlens. Alkali (die Kohlensäure, 1,1 bis 1,4 pC. betragend, wurde in Form von RO, CO_2 in Abzug gebracht). — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 586; Dingl. pol. J. CXLVII, 158. — (4) In der S. 5 angef. Schrift, 29.

nach wäre das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,7199 : 1 : 0,6920. Nach Rammelsberg's eigenen Bestimmungen (1) ist P : $\infty\bar{P}\infty$ = 130°54', P : $\infty\breve{P}\infty$ = 117°58', P : 0P = 126°21', und jenes Axenverhältnifs = 0,7161 : 1 : 0,7912.

Barytsalze.

Für den krystallisirten *chlors. Baryt* fand Souchay (2) die Formel BaO, ClO_5 + HO bestätigt, für zerfliefsliche kleine körnige Krystalle von *chlors. Strontian*, die sich bei dem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gebildet hatten, die Zusammensetzung SrO, ClO_5 + 5 HO.

Calcium. Kalksalze.

Kohlens. Ammoniak wandelt bei Einwirkung auf schwefels. Kalk auf nassem Wege diesen zu kohlens. Kalk um, unter Bildung von schwefels. Ammoniak. Dafs im Gegentheil bei dem Erhitzen eines Gemenges von schwefels. Ammoniak und kohlens. Kalk schwefels. Kalk entsteht, erklärt Levol (3) in der Art, dafs zunächst aus dem schwefels. Ammoniak durch Einwirkung der Hitze zweifach-saures Salz entstehe, dieses unter Bildung von schwefels. Kalk wieder zu einfach-saurem Salz werde, dieses wieder dieselbe Zersetzung erleide u. s. w., und er führt zur Unterstützung dieser Erklärung Versuche an, bei welchen nach dem Glühen eines Gemenges von schwefels. Ammoniak und kohlens. Kalk etwas mehr als die Hälfte des Schwefelsäuregehaltes des ersteren Salzes sich an Kalk gebunden fand.

Fritzsche (4) bemerkte bei dem Abdampfen der Lösung eines Rückstandes von der Darstellung von Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure die Bildung feiner Krystallnadeln, welche bei der Einwirkung von Wasser zu Gyps und sich lösendem schwefels. Natron wurden; die

(1) Krystallographische Chemie, 72; vgl. die S. 5 angef. Schrift, 29. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 381; J. pr. Chem. LXXII, 464. — (3) J. pharm. [3] XXXII, 116. — (4) Petersb. Acad. Bull. XVI, 128; J. pr. Chem. LXXII, 291.

Kalksalze. Analyse der Krystallnadeln erwies sie als *schwefels. Kalk-Natron* $CaO, SO_3 + 2 (NaO, SO_3) + 2 HO$. Dasselbe Doppelsalz bildet sich bei dem Erwärmen von 50 Th. Glaubersalz mit 25 Th. Wasser, in welches 1 Th. durch Fällen bereiteter lufttrockener Gyps eingerührt ist; die Flüssigkeit beginnt bei etwa 80° unter Abscheidung jener Nadeln breiartig dick zu werden; bei stärkerem Erhitzen wandeln sich diese Nadeln allmälig in andere mikroscopische, rhomboëderartig aussehende Krystalle um, die wasserfrei sind und die Zusammensetzung $CaO, SO_3 + NaO, SO_3$ haben (letztere Krystalle bilden sich, ohne dafs die nadelförmigen Krystalle als intermediäres Einwirkungsproduct auftreten, wenn man die doppelte Menge Wasser anwendet und zum Kochen erhitzt). Sättigt man eine Mischung von 1 Th. englischer Schwefelsäure und 2 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit schwefels. Natron, und erwärmt diese Flüssigkeit mit feinvertheiltem Gyps, so wird dieser bei etwa 80° vollständig zu dem nadelförmigen Doppelsalze umgewandelt, welches sich dann auch noch bei Siedehitze während einiger Zeit erhält, aber bei Zuspritzen von Wasser während des Kochens bald vollständig in die anderen Krystalle übergeht. — Die künstlich dargestellten Brongniartin-(Glauberit-) Krystalle sind, wie die bei Villarubia natürlich vorkommenden, durchsichtig, nach dem Glühen aber undurchsichtig und weit zerreiblicher. Bei der Einwirkung von Wasser auf das ungeglühte Doppelsalz scheint sich dieses als Ganzes zu lösen, während sich der gelöste schwefels. Kalk alsbald wieder als Gyps krystallinisch abscheidet; das geglühte Salz scheint hingegen mehr ein Gemenge der beiden einfachen Salze zu sein, aus welchem Wasser das schwefels. Natron auszieht, während der schwefels. Kalk wenigstens gröfstentheils scelettartig ungelöst zurückbleibt. Fritzsche schliefst, der Brongniartin von Villarubia müsse auf nassem Wege gebildet sein.

Kalksalze.

Erlenmeyer (1) hat Untersuchungen über die Bildung und Zusammensetzung des s. g. *sauren phosphors. Kalks* angestellt. — Die durch Einwirkung von wässeriger Phosphorsäure auf phosphors. Kalk 3 CaO, PO_5 in der Kälte erhaltene Lösung gab bei freiwilliger Verdunstung dünne rhomboïdale Krystalltafeln von der Zusammensetzung CaO, 2 HO, PO_5 + HO, welche bei dem Glühen eine etwas poröse weifse undurchsichtige Masse hinterliefsen, die mittelst der Löthrohrflamme nur an den Rändern zu emailartigen Kugeln geschmolzen werden konnte. Werden die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser übergossen, so zersetzen sie sich unter Abscheidung eines in Wasser unlöslichen Krystallpulvers 2 CaO, HO, PO_5 + 4 HO; die überstehende Flüssigkeit enthielt Kalk und Phosphorsäure im Aequivalentverhältnifs 6 CaO : 7 PO_5. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich bei dem Kochen ein unlöslicher krystallinischer Niederschlag 2 CaO, HO, PO_5 (2) aus, und die überstehende Flüssigkeit enthielt nun noch Kalk und Phosphorsäure im Aequivalentverhältnifs 2 CaO: 3 PO_5. Letztere Flüssigkeit trübt sich nach weiterem Zusatz von Wasser beim Kochen oder längeren Stehen nicht mehr; sie hinterläfst bei dem Eindampfen im Wasserbad eine feuchte, beim Glühen zu einem auch nach dem Erkalten durchsichtig bleibenden Glase schmelzende Krystallmasse, die aber keine reine chemische Verbindung ist, sondern zwischen Fliefspapier ausgeprefst sauren phosphors. Kalk CaO, 2 HO, PO_5 + HO hinterläfst (3). — Durch

(1) N. Jahrb. Pharm. VII, 225. — (2) Dasselbe Salz scheidet sich bei dem Kochen der ursprünglichen Lösung von 3 CaO, PO_5 in Phosphorsäure aus. — (3) Eine Lösung von saurem phosphors. Strontian (durch Sättigen von Phosphorsäure mit 3 SrO, PO_5 erhalten) schied schon bei gelinder Wärme krystallinische Rinden eines in Wasser unlöslichen Salzes ab; die zum Sieden erhitzte und dann abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Strontian und Phosphorsäure im Aequivalentverhältnifs 2 SrO : 3 PO_5. Eine in entsprechender Weise dargestellte Lösung von saurem phosphors. Baryt schied beim Abdampfen auf dem Wasserbad ein Krystallpulver

Kalksalze. Auflösen von phosphors. Kalk 3 CaO, PO_5 in Salzsäure und Abdampfen der Lösung zum Krystallisiren konnte niemals reiner saurer phosphors. Kalk erhalten werden, sondern stets ergaben sich Salze, die Chlor enthielten. Aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Auflösung von 3 CaO, PO_5 in Salzsäure schieden sich bei freiwilligem Verdunsten Krystallrinden aus, die aus rhomboïdalen Tafeln bestanden und ein dem des sauren phosphors. Kalks ähnliches Verhalten zeigten, aber auch Chlor enthielten und eine durch die Formel 7 (CaO, 2 HO, PO_5) + CaCl + 14 HO ausdrückbare Zusammensetzung ergaben. Bei dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad schied sich zuerst 2 CaO, HO, PO_5 aus, aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirte bei weiterem Abdampfen, aber nur in geringer Menge, das eben besprochene chlorhaltige Salz, und nachher schon in der Wärme in feinen Schuppen ein Salz, das getrocknet blendend weifs und von talkähnlichem Glanze ist, die meisten der bisher für sauren phosphors. Kalk angegebenen Eigenschaften zeigt, aber beim Glühen über der Berzelius'schen Lampe eine weifse poröse Masse zurückläfst und sich in Wasser nur theilweise und unter Zersetzung löst; seine Zusammensetzung ergab sich = CaO, 2 HO, PO_5 + CaCl + 2 HO. Dasselbe Salz bildet sich, wenn man zu einer Lösung von Kalk in Phosphorsäure, die beide Körper im Aequivalentverhältnifs 2 CaO : 3 PO_5 enthält, Chlorcalcium setzt und abdampft. Bei sehr niederer (unter 6° liegender) Temperatur bildet sich neben diesem Salze noch ein in langen

ab, und aus dem Filtrat der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit bildeten sich beim weiteren Abdampfen Krystalle von saurem phosphors. Baryt, BaO, 2 HO, PO_5, anscheinend triklinometrische Krystalle, die sich beim Erhitzen aufblähten und dann leicht zu farblosem Glase schmolzen; als ein anderer Theil der ursprünglichen Lösung sogleich zum Sieden erhitzt wurde, schieden sich Krystallkörner von 2 BaO, HO, PO_5 aus, und in der überstehenden Flüssigkeit waren Baryt und Phosphorsäure im Aequivalentverhältnifs 2 BaO : 5 PO_5 enthalten.

Kalksalze.

Nadeln krystallisirendes, entsprechend der Formel $CaO, 2 HO, PO_5 + CaCl + 8 HO$ zusammengesetztes, das sich bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenen Gefäfsen zu Wasser und dem vorhergehenden Salze zersetzt. Aus einer kalt gesättigten salzs. Lösung von $2 CaO, HO, PO_5$ können je nach dem Grade der Abdampfung unter nicht genauer ermittelten Umständen verschiedene Gemenge von Salzen krystallisiren, unter welchen vielleicht auch reiner saurer phosphors. Kalk $CaO, 2 HO, PO_5 + HO$ enthalten ist, der sich indessen auf diese Weise niemals rein darstellen liefs. Wird einer mit $3 CaO, PO_5$ bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung dieses Salzes in Salzsäure noch die Hälfte der darin bereits enthaltenen Menge Salzsäure zugesetzt und die Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme so weit eingedampft, dafs bei der Abkühlung unter 0^0 Krystalle erscheinen, so sind diese dem erst besprochenen chlorhaltigen Salze sehr ähnlich, ergaben aber die Zusammensetzung $4 (CaO, 2 HO, PO_5) + CaCl + 8 HO$; die davon getrennte Flüssigkeit giebt weiter eingedampft das Salz $CaO, 2 HO, PO_5 + CaCl +$ der der Krystallisationstemperatur entsprechenden Wassermenge (1).

(1) Bezüglich des Verhaltens der Salzsäure zu phosphors. Strontian und phosphors. Baryt fand Erlenmeyer Folgendes. Aus einer Lösung von $3 SrO, PO_5$ in Salzsäure bilden sich sowohl beim freiwilligen Verdunsten derselben als beim Abdampfen in der Wärme Krystalle von Chlorstrontium, meistens von denen des sauren phosphors. Strontians begleitet. Wird Salzsäure bis zur Sättigung mit $3 BaO, PO_5$ versetzt und die Flüssigkeit eingedampft, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Chlorbaryum aus und in der Mutterlauge häuft sich bei wiederholtem Krystallisirenlassen immer mehr saurer phosphors. Baryt $BaO, 2 HO, PO_5$ an; setze man nach Ausscheidung aller Salzsäure als Chlorbaryum der Mutterlauge mindestens noch die Hälfte der zuerst angewendeten Menge Salzsäure zu, so lasse sich alles Baryum als Chlorbaryum ausscheiden und reine Phosphorsäure gewinnen. Wird die salzs. Lösung von $3 BaO, PO_5$ unter Kochen eingedampft, so bilden sich in der Flüssigkeit glänzende Nadeln, die, wenn die Flüssigkeit von ihnen abgegossen wird, alsbald zu einem krystallinischen Pulver zerfallen; eine Flüssigkeit, aus welcher sich diese Nadeln abgeschieden hatten, gab, mit so viel Wasser

Magnesium.

H. Sainte-Claire Deville und Caron (1) machten Mittheilungen über die Darstellung und einige Eigenschaften des Magnesiums. Sie besprechen zunächst, dafs dieses Metall sich nahezu bei derselben Temperatur wie das Zink verflüchtigt (2); in einem aus dichter Kohle angefertigten Apparat konnten sie etwa 30 Grm. desselben leicht verflüchtigen. Reines Magnesium verflüchtigt sich ohne Rückstand zu weifsem, von etwas Magnesia umgebenem Metall; bei der Verflüchtigung von unreinem Magnesium blieb ein schwarzer Rückstand und das destillirte Magnesium war mit kleinen durchsichtigen Nadeln besetzt, die sich leicht unter Bildung von Magnesia und Ammoniak zersetzten und also wohl ein Stickstoffmagnesium enthielten. Das Magnesium schmilzt nahe bei der Schmelzhitze des Zinks; bei etwas stärkerem Erhitzen entzündet es sich und brennt es mit heller Flamme und unter Bildung eines aus Magnesia bestehenden weifsen Rauchs. Das spec. Gew. des Magnesiums wurde = 1,75 gefunden; das Metall läfst sich gut feilen und nimmt eine schöne Politur an; im reinen Zustand und mit polirter Oberfläche erhält es sich an der Luft ziemlich gut. — Zur Darstellung des Magnesiums empfehlen Deville und Caron folgendes Verfahren. 600 Grm. Chlormagnesium werden mit 100 Grm. vorher geschmolzenen Chlornatriums (oder besser einer Mischung von 7 Th. Chlornatrium auf 9 Th. Chlorkalium) und 100 Grm. reinen Fluorcalciums nach vorherigem Pulvern dieser Zusätze gemengt, dem Gemenge 100 Grm. Natrium in

versetzt, dafs gerade wieder vollständige Lösung eintrat, und während mehrerer Monate bei Sommerwärme mit Fliefspapier überdeckt sich selbst überlassen, wohlausgebildete harte Krystalle von der Zusammensetzung 4 (BaO, 2 HO, PO_5) + BaCl. — (1) Compt. rend. XLIV, 394; Instit. 1857, 57; Ann. Ch. Pharm. CI, 359; J. pr. Chem. LXXI, 46; im Ausz. Pogg. Ann. CI, 234; Chem. Centr. 1857, 381. — (2) Auf die Flüchtigkeit des Magnesiums hatte Wöhler schon früher (Jahresber. f. 1851, 338) daraus, dafs es mit Flamme und unter Bildung eines weifsen Rauchs von Magnesia verbrennt, geschlossen.

Stücken zugesetzt und diese darin vertheilt; diese Masse wird mittelst eines Eisenblechs in einen stark glühenden irdenen Tiegel eingetragen und letzterer geschlossen; nach Beendigung der am Geräusch wahrnehmbaren Einwirkung wird der Inhalt des Tiegels mit einer eisernen Stange umgerührt, bis das Gemenge der geschmolzenen Substanzen gleichförmig ist; man läfst den Tiegel aufserhalb des Ofens erkalten und rührt, wenn die Salzmasse dem Erstarren nahe ist, nochmals um, um die kleinen zerstreuten Magnesiummassen zu vereinigen; aus der auf eine Eisenplatte ausgegossenen und nach dem Erkalten zerschlagenen Masse liest man die Magnesiumkügelchen aus, und noch etwas Magnesium erhält man durch nochmaliges Schmelzen der ausgelesenen Masse; aus den oben angegebenen Gewichtsmengen der Materialien wurden auf diese Art 45 Grm. Magnesium erhalten (1). Das so erhaltene Magnesium wurde in einem aus dichter Kohle gefertigten Schiffchen in einer aus demselben Material bestehenden Röhre im Wasserstoffstrom bei Hellrothglühhitze destillirt und mit einem Gemenge von Chlormagnesium, Chlornatrium und Fluorcalcium geschmolzen (durch Zusatz des letzteren Salzes läfst sich das Gemenge schwerflüssiger machen, so dafs, wenn es eben erstarrt, das Magnesium noch abgegossen werden kann). Bei der Destillation des Magnesiums in einem raschen Strome von Wasserstoffgas bleibt in dem letzteren etwas Magnesiumstaub suspendirt; die Flamme des dann angezündeten Gases ist sehr glänzend.

Magnesium.

(1) Wöhler (Ann. Ch. Pharm. CI, 362), welcher die Zweckmäfsigkeit dieses Verfahrens bestätigt, hält es für besser, die Salzmasse in dem Tiegel erstarren zu lassen, letzteren zu zerschlagen und die Magnesiumkugeln durch Wasser von anhängender Salzmasse zu befreien (noch blanker werden sie in einer verdünnten Lösung von Chlorammonium oder kohlens. Ammoniak, die jedoch nur kurz einwirken darf, da das Magnesium sich darin löst). Die Reduction in dieser Weise gelang auch mit einem durch Eindampfen der gemischten Lösung von Chlormagnesium und Chlornatrium und Schmelzen des Rückstands bereiteten Doppelsalz.

Magnesiasalze.

Kittel (1) fand für wasserhelle, glasartig glänzende, sternförmig vereinigte prismatische Krystalle von *kohlens. Magnesia*, die sich in einer mit einer Lösung von Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser gefüllten verschlossenen Flasche gebildet hatten, die Zusammensetzung 5 MgO, 4 CO_2 + 16 HO.

Die aus einer Chlormagnesiumlösung auf Zusatz eines Ueberschusses von zweifach-kohlens. Kali nach einigen Tagen sich bildenden Krystalle von *kohlens. Magnesia-Kali* 2 MgO, CO_2 + KO, HO, 2 CO_2 + 8 HO sind nach Marignac (2) triklinometrisch; bezüglich der näheren Beschreibung müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Aus einer übersättigten Lösung von *schwefels. Magnesia* krystallisirt in der Kälte (3) bald ein Salz MgO, SO_3 + 6 HO, bald ein mit dem gewöhnlichen Bittersalz gleich zusammengesetztes aber durch gröfsere Löslichkeit und andere Krystallform davon verschiedenes Salz MgO, SO_3 + 7 HO. Marignac (4) fand für das so gebildete Salz mit 6 HO dieselbe Krystallform, die er schon früher (5) für die bei höherer Temperatur krystallisirte Verbindung MgO, SO_3 + 6 HO kennen lehrte. Die leichtlösliche Modification von MgO, SO_3 + 7 HO bildet sechseckige Tafeln, rhomboëdrische Combinationen 0R . +R . − 2R (0R : +R = 118°20′, +R : +R in den Endkanten = 80°40′); die Messungen sind nur annähernde, da die Krystalle bei dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit sogleich trübe werden.

Die bisher als Würfel betrachteten Krystalle des Doppelsalzes 2 MgCl, NH_4Cl + 12 HO sind nach Marignac's (6) optischer und krystallographischer Untersuchung rhombische Combinationen $\infty P \,.\, 0P$ ($\infty P : \infty P$ = 91°40′), selten mit $\infty \bar{P} \infty$ und untergeordneten Pyramiden P und $^1/_2$ P

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 421. — (2) In der S. 5 angef. Abhandl. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 345 ff. — (4) In der S. 5 angef. Abhandl. — (5) Jahresber. f. 1855, 345. — (6) In der S. 5 angef. Abhandl.

Magnesiasalze.

(0P : P = 116°26′; 0P : ½P = 134°49′); einmal wurden Aggregate von Zwillingen erhalten, mit P̄∞ als Zusammensetzungsfläche. — Die früher (1) als hexagonal betrachteten Krystalle des Doppelsalzes 2 MgCl, KCl + 12 HO sind nach Marignac gleichfalls rhombisch, doch den Habitus hexagonaler Tafeln zeigend; die vollständigste Combination zeigte 0P . ∞P . ∞P̆∞ . P . 2P̆∞ . ½P . P̆∞ . ⅓P . ⅔P̆∞ . P̄∞; meistens fehlen ∞P . ∞P̆∞ und P̄∞; die Krystalle sind oft prismatisch verlängert in der Richtung der Brachydiagonale; es ist ∞P : ∞P = 119°0′, 0P : P = 110°15′, 0P : ½P = 126°25′, 0P : ⅓P = 137°54′, 0P : 2P̆∞ = 109°58′, 0P : P̆∞ = 126°1′, 0P : ⅔P̆∞ = 137°38′. — Obgleich diese beiden Doppelsalze analoge Zusammensetzung haben und ihre Krystalle auch demselben Systeme angehören, zeigt sich doch für sie kein Isomorphismus.

Aluminium.

Hinsichtlich der Verbesserungen, welche die Gebr. Rousseau und P. Morin für die Aluminiumfabrikation angegeben haben (2) und welche in England für W. E. Newton (3) patentirt worden sind, verweisen wir auf die unten angeführten Aufsätze; ebenso bezüglich eines Aufsatzes von H. Sainte-Claire Deville über die industrielle Anwendung des Aluminiums (4).

Mallett (5) fand *A* in zu Paris, *B* in zu Berlin dargestelltem Aluminium :

	Al	Fe	Si	Na	Ti
A	92,969	4,882	2,149	Spur	Spur ?
B	96,258	3,298	0,454	Spur	—

Versuche, durch Bestimmung der Quantität Thonerde, welche sich aus einer bekannten Menge solchen Aluminiums erhalten läſst, auf das Atomgewicht des reinen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 344. — (2) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1857, 887 in Chem. Centr. 1857, 479. — (3) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, April 1857, 308 in Dingl. pol. J. CXLIV, 188. — (4) Aus d. Cosmos, revue encyclopédique, Déc. 1857, XI, 682 u. 705 in Dingl. pol. J. CXLVII, 124. — (5) Instit. 1858, 16.

Aluminium. Aluminiums zu schliefsen, führten zu keinem sicheren Resultat.

Buff (1) hat das electrische Verhalten des Aluminiums untersucht und bestätigt gefunden, dafs die je nach der Natur der angewendeten Flüssigkeit wechselnde Stellung dieses Metalls in der Spannungsreihe (2), wie auch Heeren (3) erkannt, auf dem Vermögen des Aluminiums beruht, in mehreren Säuren durch Eintauchen (so in Salpetersäure von jeder Concentration) oder unter dem Einflufs eines electrischen Stroms (so in verdünnter Schwefelsäure, wenn z. B. mit Platin in Berührung) passiv und damit electronegativer zu werden. Bezüglich des Verhaltens des Aluminiums in mehreren damit construirten Ketten und der Kraft der letzteren verweisen wir auf die Abhandlung. — Bei Bestimmungen des Leitungswiderstandes, für gleiche Länge und Dicke der Metalle, fand Buff, den des Silbers im Maximum der Leitfähigkeit = 100 gesetzt, ihn für chemisch reines Kupfer = 106, für weiches, aus Kryolith dargestelltes, fast reines Aluminium = 200, für sprödes käufliches Aluminium = 211, für weiches Eisen = 677; in Uebereinstimmung mit dem von Poggendorff (4) für Kupfer und Aluminium, aber nicht mit dem von Deville (5) für Eisen und Aluminium angegebenen Verhältnifs der Leitungsvermögen.

H. Sainte-Claire Deville (6) hat die chemischen Eigenschaften des Aluminiums namentlich in Rücksicht auf den Wechsel in den Affinitätsäufserungen je nach der Verschiedenheit der Temperatur betrachtet. Er setzt diese in Zusammenhang damit, dafs das Oxyd des Aluminiums eine

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 265; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LI, 505; Arch. ph. nat. XXXVI, 57; Instit. 1858, 84. — (2) Vgl. Wheatstone's Versuche im Jahresber. f. 1855, 222. — (3) Jahresber. f. 1856, 341. — (4) Jahresber. f. 1856, 232. — (5) Jahresber. f. 1854, 334. — (6) Compt. rend. XLIV, 19; Instit. 1857, 1; J. pr. Chem. LXXI, 368; Chem. Centr. 1857, 161. Vgl. Tissier's Bemerkungen Instit. 1857, 19.

schwache Base ist, aber, und zwar namentlich in sehr hoher Temperatur, Affinität zu Basen ausübt. Mit dem Verhalten der Thonerde als schwache Base stehe es in Zusammenhang, dafs das Aluminium auf Säuren im Allgemeinen (mit Ausnahme der Salzsäure) nicht oder wenig einwirke, während es durch wässeriges Kali oder Natron angegriffen wird. Das Aluminium zersetzt Kalihydrat KO, HO nicht bei der Schmelzhitze des letzteren, kein Oxyd RO unterhalb starker Rothglühhitze. Bei noch höherer Temperatur trete aber die (prädisponirende) Verwandtschaft der Thonerde zu Basen hervor, und hiermit stehe es in Zusammenhang, dafs das Aluminium in sehr starker Hitze das Blei- und das Kupferoxyd zersetzt, um Aluminate zu bilden. Schmelzender Salpeter wirkt auf Aluminium nicht ein, aufser wenn die Temperatur so hoch ist, dafs der Salpeter zersetzt und die Masse alkalisch wird und das Aluminium das Verwandtschaftsbestreben annimmt, ein Aluminat zu bilden. Bei dem Schmelzen von Aluminium mit Salpeter in einem irdenen Tiegel bildet sich kiesels. Alkali und durch dieses Siliciumaluminium, welches stark erhitzt bei Zutritt der Luft mit besonderer Lebhaftigkeit, weil kiesels. Thonerde bildend, verbrennt.

C. Tissier (1) hat, was ihm das Aluminium an besonders merkwürdigen Eigenschaften darzubieten scheint, zusammengestellt; wir heben hier nur hervor, dafs nach seinen Beobachtungen darüber, welche Metalle aus ihren Chlorverbindungen durch Aluminium ausgefällt werden, das letztere sich in dieser Beziehung zwischen das Cadmium und das Eisen stelle. Auch H. Masson (2) hat über die Fällung von Metallen aus ihren Lösungen durch Aluminium Versuche angestellt, die nur in ungenügendem Auszuge bekannt geworden sind.

(1) Compt. rend. XLIV, 350. — (2) Compt. rend. XLIV, 1217; Chem. Centr. 1857, 624.

Thonerde.

Nach Gaudin (1) läfst sich die Thonerde in der Art in farblosen Krystallen erhalten, dafs man ein Gemenge gleicher Theile von Alaun und schwefels. Kali, welche Substanzen vorher geglüht und gepulvert waren, in einem mit Kienrufs ausgeschlagenen Schmelztiegel während einer Viertelstunde sehr stark im Gebläsefeuer erhitzt. Nach dem Erkalten findet man in der Höhlung des Kienrufses eine mit glänzenden Spitzen besetzte Masse, die aus Schwefelkalium und eingemengten Thonerdekrystallen besteht; letztere (höchstens 1 MM. breit und $^1/_3$ MM. dick) werden durch Behandeln der Masse mit warmem verdünntem Königswasser in Form eines feinen Sandes für sich erhalten. Gaudin betrachtet die Bildung dieser Krystalle als darauf beruhend, dafs das Schwefelkalium in der Hitze Thonerde löse; Krystalle der letzteren lassen sich auch erhalten durch Erhitzen von geglühter Thonerde mit Schwefelkalium in einem mit Kohle ausgeschlagenen Tiegel.

Schwefelaluminium.

Nach C. W. Vincent (2) bildet sich Schwefelaluminium bei Einwirkung von Schwefelnatrium auf Thonerde in erhöhter Temperatur. Die durch Zusammenschmelzen beider Substanzen, zuletzt bei Rothglühhitze, erhaltene Masse hinterliefs bei dem Behandeln mit Wasser einen schwarzen Rückstand, welcher bei dem Auswaschen in dem Mafse, als das Schwefelnatrium vollständiger entzogen wurde, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Thonerdehydrat sich zersetzte, feucht der Luft dargeboten rasch zu Thonerde wurde, an der Luft erhitzt unter Bildung von schwefliger Säure erglühte.

Jodaluminium.

R. Weber (3) stellte Jodaluminium durch directe Einwirkung von Jod auf Aluminium dar. In eine starke Glas-

(1) Compt. rend. XLIV, 716; Instit. 1857, 110; Ann. Ch. Pharm. CIII, 92; J. pr. Chem. LXXI, 381; Chem. Centr. 1857, 480. — (2) Phil. Mag. [4] XIV, 127; Chem. Centr. 1857, 719; Instit. 1858, 31; Arch. ph. nat. XXXVI, 358. — (3) Pogg. Ann. CI, 465; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 191; Chem. Centr. 1857, 633.

Jod-aluminium.

röhre wurde Aluminiumfeile gebracht, darauf die 10- bis 11fache Menge Jod, die Röhre zugeschmolzen und durch vorsichtiges Erwärmen die Verbindung eingeleitet, welche unter starker Licht- und Wärmeentwickelung vor sich geht. Durch Sublimation des noch unverbundenen Jods zu dem überschüssig vorhandenen Aluminium und nachherige Sublimation des gebildeten Jodaluminiums in den kälteren Theil der Röhre wurde letzteres rein erhalten in Form weifser Krystallblättchen von der Zusammensetzung Al_2J_3, die zu einer dünnen strahlig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. An der Luft raucht die Verbindung stark und zerfliefst zu öligen Tropfen; an der Luft erhitzt zersetzt sie sich leicht unter Freiwerden von Jod. In Wasser löst sie sich unter heftiger Erhitzung zu einer klaren Flüssigkeit, die bei dem Verdampfen im leeren Raum über Schwefelsäure einen weifsen Rückstand läfst (dieser raucht nicht an der Luft, zerfliefst leicht, zersetzt sich bei dem Erhitzen in einer Glasröhre unter Entweichen von Wasser, Jodwasserstoff und freiem Jod, während Thonerde als Rückstand bleibt), bei Einwirkung der Luft aber rasch sich bräunt. Auch in wasserfreiem Alkohol ist das Jodaluminium löslich. Wird sein Dampf bei abgeschlossener Luft zu gepulvertem wasserfreiem Jodkalium geleitet, so verbindet es sich mit diesem; die durch starkes Erhitzen von dem überschüssigen Jodaluminium befreite Verbindung $Al_2J_3 + KJ$ ist eine wachsglänzende durchscheinende krystallinische Masse, welche leicht schmilzt, schwer flüchtig zu sein scheint, durch starkes Erhitzen nicht zerlegt wird, in Wasser sich unter starker Erwärmung vollständig auflöst.

Zur Vervollständigung dieser Angaben hat Weber später (1) noch Folgendes mitgetheilt. Das Jodaluminium entsteht auch bei dem Erhitzen von Aluminiumpulver mit Jodsilber in einer zugeschlossenen Röhre; wenn das Jodsilber zu erweichen beginnt tritt eine ziemlich heftige Reac-

(1) Pogg. Ann. CIII, 259; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 865.

Jod-aluminium.

tion ein, und ein Theil des dabei entstehenden Jodaluminiums sublimirt in den kälteren Theil der Röhre. Das durch öftere Sublimation über metallisches Aluminium von freiem Jod befreite Jodaluminium ist eine schneeweifse, bei etwa 185° schmelzende Krystallmasse; sein Siedepunkt liegt höher als der des Quecksilbers; es löst sich in Schwefelkohlenstoff zu einer rauchenden Flüssigkeit und aus der warm gesättigten Lösung scheiden sich bei dem Erkalten Krystalle ab. Die Zersetzung bei dem Erhitzen an der Luft erfolgt auch ohne Mitwirkung von Feuchtigkeit; durch den Sauerstoff der Luft wird Thonerde gebildet und Jod ausgeschieden, und defshalb ist das Jodaluminium in lufthaltigen Röhren nur dann zu einem rein weifsen Sublimat zu verflüchtigen, wenn man zur Bindung des freiwerdenden Jods etwas metallisches Aluminium zugiebt. Der aus der Lösung des Jodaluminiums in kalt erhaltenem Wasser durch Verdunsten über Schwefelsäure im leeren Raum erhaltene weifse Rückstand ergab die Zusammensetzung $Al_2J_3 + 12HO$; eine diesem Rückstand ähnliche Masse bleibt auch, wenn eine Lösung von Thonerdehydrat in kochender wässeriger Jodwasserstoffsäure in gleicher Weise verdunstet wird. — Bei dem Versuch, eine dem S. 155 beschriebenen Jodaluminiumkalium entsprechende Baryumverbindung darzustellen, ergab es sich, dafs die durch Zusammenschmelzen von Jodaluminium und Jodbaryum erhaltene Masse in höherer Temperatur fast alles Jodaluminium entweichen läfst. Jodaluminium, bei Abschlufs aller Luft der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas ausgesetzt, absorbirt viel davon (mindestens 1 Aeq.), unter Bildung eines voluminöseren lockeren weifsen Pulvers, das bei dem Erwärmen und an der Luft einen Theil des absorbirten Gases entweichen läfst, in Wasser sich nicht löst, bei dem Kochen mit Wasser die Thonerde sich vollständig ausscheiden und mit den Wasserdämpfen noch viel Ammoniak entweichen läfst. Eine Verbindung von Jodaluminium mit Schwefelwasserstoff liefs sich nicht erhalten.

Bromaluminium stellte Weber (1) dar durch allmälig eingeleitete Einwirkung von Brom auf Aluminium (die Verbindung tritt unter Feuererscheinung ein), und Sublimiren des Products mit einem kleinen Ueberschufs von Aluminium in einer verschlossenen Röhre, bis das Sublimat nicht mehr durch freies Brom gefärbt war. Das Bromaluminium Al_2Br_3 wurde so als ein Aggregat glänzender Blättchen erhalten, ist weicher als die Jodverbindung, schmilzt bei etwa 90° zu wasserheller Flüssigkeit, siedet bei etwa 265 bis 270°, wird gleichfalls durch den Sauerstoff der Luft beim Erhitzen zersetzt. Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff zu an der Luft stark rauchender Flüssigkeit. In Wasser löst es sich unter Erwärmung; bei dem Verdunsten der Lösung im leeren Raum über Schwefelsäure scheiden sich zuerst Krystallnadeln aus und dann erstarrt sie zu einer weifsen Masse $Al_2Br_3 + 12 HO$. Durch Zusammenschmelzen von Bromaluminium und Bromkalium in einer verschlossenen Röhre und Austreiben des Ueberschusses an ersterem durch stärkere Hitze wurde die, der Jodverbindung ganz ähnliche, Verbindung $Al_2Br_3 + KBr$ erhalten. Das Bromaluminium absorbirt Ammoniak; das entstehende lockere weifse Pulver giebt an der Luft und beim Erwärmen Ammoniak ab, beim Erhitzen desselben sublimirt, ohne dafs Schmelzung eintritt, der gröfste Theil zu einer weifsen Masse, die in Wasser sich nicht löst, beim Kochen mit Wasser die Thonerde vollständig ausscheidet und noch Ammoniak entweichen läfst. Das Bromaluminium absorbirt auch langsam Schwefelwasserstoffgas, unter Bildung einer gelblich weifsen Masse, die schmelzbar ist und bei stärkerem Erhitzen einen Theil des absorbirten Gases entweichen läfst.

Brom-aluminium.

Deville und Troost (2) beobachteten, dafs Chloraluminiumdampf sich zu farblosen hexagonalen-Tafeln, anscheinend rhomboëdrischen Combinationen, verdichtete.

Chlor-aluminium.

(1) Pogg. Ann. CIII, 264; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 365. — (2) In der S. 11 angef. Abhandl.

R. Weber (1) fand, dafs das durch Einwirkung von Chlor auf Aluminium erhaltene gelb gefärbte Chloraluminium bei wiederholtem Erhitzen mit etwas Aluminium und Sublimiren zu einer schneeweifsen Masse wurde; er bespricht, ob die gewöhnliche Färbung des Chloraluminiums auf einer Beimischung von Eisenchlorid oder vielleicht anderer Verunreinigungen beruhe.

Zirkonium. Bezüglich der Dampfdichte des Chlorzirkoniums und der daraus für das Atomgewicht des Zirkoniums sich ergebenden Folgerungen vgl. S. 11 f.

Zirkonerdesalze. C. M. Warren (2) hat den bisher bekannten Verbindungen von Schwefelsäure und Zirkonerde eine neue hinzugefügt. Der durch Fällung einer Lösung von neutraler schwefels. Zirkonerde mit einer gesättigten Lösung von schwefels. Kali erzeugte, von der überstehenden Flüssigkeit getrennte Niederschlag löste sich bei dem Auswaschen mit kaltem Wasser fast vollständig; in dem Waschwasser bildete sich allmälig ein neuer krystallinischer Niederschlag, welcher (bei 100° getrocknet) nach dem Aequivalentverhältnifs 4 Zr_2O_3, $^1/_3$ KO, 3$^1/_3$ SO_3, 11 HO zusammengesetzt befunden wurde. — Als Zirkonerde mit dem 5 fachen Gewichte sauren schwefels. Kali's geschmolzen, der Masse nach dem Erkalten ein Ueberschufs von Schwefelsäure zugesetzt, die überschüssige freie Schwefelsäure bei niedriger Temperatur größtentheils verdampft und der erkaltete Rückstand während etwa 24 Stunden mit ziemlich viel kaltem Wasser behandelt wurde, gingen etwa $^2/_3$ desselben in Lösung, aber dann bildete sich in der Flüssigkeit ein neues krystallinisches Salz, welches von dem noch ungelösten Theil der Masse, weil feiner zertheilt, durch Abgiefsen mit der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Das krystallinische Salz wird durch Wasser zersetzt; es ergab, zwischen Fliefspapier ausgeprefst und bei 100° getrocknet,

(1) Pogg. Ann. CIII, 269. — (2) Pogg. Ann. CII, 449.

eine dem Aequivalentverhältnifs 4 Zr_2O_3, 2 KO, 7 SO_3, 9 HO annähernd entsprechende Zusammensetzung; es kann auch unmittelbar durch Fällung einer verdünnten Lösung von neutraler schwefels. Zirkonerde mit saurem schwefels. Kali erhalten werden. Der ungelöst gebliebene Theil der Masse ergab, ebenso von der Flüssigkeit befreit und getrocknet, das Aequivalentverhältnifs 2 Zr_2O_3, 3 KO, 7 SO_3, 9 HO.

Silicium.

Wöhler hatte früher (1) zur Darstellung von krystallinischem Silicium das Verfahren angegeben, Aluminium mit dem 20- bis 40fachen Gewicht Fluorsiliciumnatrium bei guter Glühhitze zusammenzuschmelzen und das in dem erkalteten Regulus enthaltene krystallinische Silicium durch Ausziehen des Aluminiums mit Salzsäure und von vorhandener Kieselsäure mit Flufssäure zu isoliren. Er hat später gefunden (2), dafs die Anwendung des Fluorsiliciumnatriums umgangen werden kann, wenn man das Aluminium mit dem 5fachen Gewichte Wasserglas und dem 10fachen Gewichte Kryolith in einem hessischen Tiegel zusammenschmilzt und die Masse etwa $^1/_2$ Stunde lang im Flufs erhält. Von dem Gemenge der Pulver von geschmolzenem Wasserglas und Kryolith wird die Hälfte in einen hessischen Tiegel geschüttet, darauf das Aluminium gelegt, darauf die andere Hälfte des Gemenges geschüttet. Man erhält dunkel eisenschwarze, mit Silicium ganz gesättigte und an der Oberfläche mit glänzenden 3- und 6seitigen Tafeln

(1) Jahresber. f. 1856, 346. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 382; J. pr. Chem. LXXI, 447; Chem. Centr. 1857, 816. Wie Wöhler weiter mittheilt (Ann. Ch. Pharm. CIV, 107; Ann. ch. phys. [3] LII, 283), läfst sich auch amorphes Silicium in einem Thontiegel darstellen. Man mischt Fluorsiliciumnatrium mit etwa gleich viel geglühtem Chlornatrium, mengt in kleine Stücke zerschnittenes Natrium hinzu, schüttet das Gemenge in einen glühenden Tiegel, welcher dann bedeckt und bis zu schwachem Glühen erhitzt wird; nach dem Erkalten wird die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und das Silicium zuletzt noch mit Flufssäure gereinigt.

Silicium. von Silicium bedeckte regulinische Massen. Dieselben sind bei der Temperatur, bei welcher sie sich bildeten, nicht wieder schmelzbar; in einem offenen Tiegel lange bei starker Glühhitze erhalten schmelzen oder oxydiren sie sich nicht; glühend in kaltes Wasser geworfen lassen sie ungefähr ihr halbes Volum an Aluminium als zusammenhängende Masse ausfliefsen (die behufs neuer Darstellungen von Silicium wieder angewendet werden kann), und es bleibt das Silicium als eine mit leeren Räumen erfüllte, zackig krystallinische Masse von der ursprünglichen Form.

Nach H. Sainte-Claire-Deville und Caron (1) ist das Silicium auch in geschmolzenem Zink löslich und scheidet es sich aus dieser Lösung krystallinisch ab. Zur Darstellung von krystallinischem Silicium empfehlen sie, ein sorgfältig zubereitetes Gemenge von 3 Th. Fluorsiliciumkalium, 1 Th. in kleine Stücke zerschnittenem Natrium und 1 Th. gekörntem Zink in einen rothglühenden irdenen Tiegel einzutragen, nach der Reduction des Siliciums den Tiegel zum Rothglühen zu erhitzen bis die Schlacke vollständig geschmolzen ist (doch darf die Hitze nicht bis zum Verdampfen des Zinks gesteigert werden), und ihn dann langsam erkalten zu lassen; die aus dem zerschlagenen Tiegel herausgenommene Zinkmasse ist vollständig und namentlich in ihrem oberen Theile von langen Nadeln von Silicium (in der Richtung einer octaëdrischen Axe an einander gereihter Octaëder) durchdrungen; diese Nadeln bleiben bei dem Behandeln der Masse mit Salzsäure ungelöst und werden dann noch mit Salpetersäure ausgekocht. Das Zink hält bei dem Erstarren nur Spuren von Silicium zurück. Bei sehr starkem Erhitzen der aus Zink und Silicium bestehenden Masse verdampft das Zink vollständig und das Silicium schmilzt dann auch.

(1) Compt. rend. XLV, 163; Instit. 1857, 253; Arch. ph. nat. XXXVI, 71; Ann. Ch. Pharm. CIV, 232; J. pr. Chem. LXXII, 205; Dingl. pol. J. CXLVII, 122; Chem. Centr. 1857, 637.

Silicium.

Deville und Caron theilen noch von Untersuchungen, die sie bezüglich der Legirungen des Siliciums mit anderen Metallen begonnen haben, folgende Resultate mit. Mit dem Eisen giebt das Silicium dem Gufseisen oder dem Stahl vergleichbare Massen. Eine weifse, äufserst harte Legirung mit Kupfer bildete sich bei der Darstellung von Silicium durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Natrium in Kupferschiffchen, letztere bekleidend. Eine weifse, sehr harte und spröde Kupferlegirung, mit 12 pC. Silicium, wurde dargestellt durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Fluorsiliciumkalium (1), 1 Th. Natrium und 1 Th. Kupferdrehspänen bei so hoher Temperatur, dafs auf dem geschmolzenen Metall eine dünnflüssige Schlacke schwimmt; diese Legirung ist leichter schmelzbar als Silber und diente zur Darstellung anderer, an Kupfer reicherer Legirungen. Eine Kupfersiliciumlegirung mit 4,8 pC. Silicium ist schön hell-bronzefarbig, von gleicher Schmelzbarkeit mit gewöhnlicher Bronze, etwas weniger hart als Eisen, sehr dehnbar, in Drahtform mindestens von gleicher Festigkeit mit Eisen, bearbeitbar wie letzteres Metall. Mit dem Gehalt an Silicium in den Kupferlegirungen nimmt die Härte zu, die Dehnbarkeit ab. Diese Legirungen enthalten stets das Silicium gleichförmig durch ihre ganze Masse hindurch und geben durch Saigerung Nichts ab. Deville und Caron benennen das durch Legirung mit Silicium veränderte Kupfer als *Kupferstahl*. Mit dem Blei scheint sich das Silicium nicht zu vereinigen.

Kieselsäure.

Zur Entscheidung der Frage, welches das Atomgewicht des Siliciums und ob die Formel der Kieselsäure SiO_3 (= 45) oder SiO_2 (= 30) oder SiO (= 15) zu schreiben sei, hat Ph. Yorke (2) Versuche darüber angestellt,

(1) Bei Anwendung eines Gemenges von Sand und Kochsalz an der Stelle des Fluorsiliciumkaliums geht die Reduction weniger leicht vor sich. — (2) Phil. Trans. f. 1857, 538; im Ausz. Chem. Gaz. 1857, 279; Phil. Mag. [4] XIV, 476; Pharm. J. Trans. XVII, 240; Instit. 1858, 82.

Kieselsäure. wieviel Kohlensäure aus kohlens. Alkalien bei dem Schmelzen derselben mit einer bekannten Menge Kieselsäure ausgetrieben wird. Frühere Versuche von H. Rose hatten ergeben, dafs bei dem Schmelzen von Kieselsäure mit überschüssigem kohlens. Kali der Sauerstoff der austretenden Kohlensäure dem der Kieselsäure gleich ist. Hiermit übereinstimmend fand Yorke (jedesmal im Mittel mehrerer Versuche), dafs 22 Th. Kohlensäure (= CO_2) ausgetrieben werden aus kohlens. Kali durch 30,7, aber aus kohlens. Natron durch 21,3 und aus kohlens. Lithion durch 14,99 Th. Kieselsäure. Jene Frage ist somit auf diese Art nicht entscheidbar. Versuche, das Aequivalentgewicht der Kieselsäure aus der Menge des beim Erhitzen mit Alkalihydraten entweichenden Wassers zu ermitteln, ergaben dafür bei Anwendung von Kalihydrat 30,8, bei Anwendung von Natronhydrat 17,2. — Die durch Zusammenschmelzen von 23 Th. Kieselsäure mit 54 Th. kohlens. Natron erhaltene Masse war krystallinisch; die wässerige Lösung derselben gab bei dem Verdunsten im leeren Raum ein krystallisirtes Salz, dessen Zusammensetzung (nach Abzug von 5 pC. kohlens. Natron als $NaO, CO_2 + 10 HO$) nahezu der Formel $NaO, SiO_2 + 7 HO$ entsprach. Ein krystallinisches Salz mit gleichem Verhältnifs von Säure und Base wurde erhalten aus einer Lösung von Kieselerdehydrat in Natronlauge. Bei etwa 150° wurden diese Salze wasserfrei. — Yorke neigt der Ansicht zu, die Kieselsäure könne, je nach der Anwesenheit von Wasser oder der Natur der vorhandenen Base, verschiedene Aequivalentgewichte haben.

Boedeker (1) hat erörtert, dafs nach der Dampfdichte der Siliciumverbindungen wie auch nach der spec. Wärme der Dämpfe derselben und den S. 20 ff. besprochenen Beziehungen dieser Eigenschaft zur Dampfdichte und Zusammensetzung für Siliciumchlorid sich die Formel Si_2Cl_4 (einer Condensation des Dampfes auf 4 Vol. entsprechend),

(1) In der S. 16 angef. Schrift.

für Kieselsäure Si_2O_4 u. s. w. (Si = 14) mit gröfster Wahrscheinlichkeit ergebe. Er hat in einer besonderen Schrift (1) dargelegt, wie sich unter Annahme der Formel Si_2O_4 für die Kieselsäure die chemischen Formeln für die natürlich vorkommenden Silicate gestalten; wir müssen auf diese Schrift selbst verweisen.

Silicate.

Damour (2) hat für verschiedene Zeolithe (Harmotom, Brewsterit, Faujasit, Chabasit, Gmelinit, Levyn, Analcim) untersucht, wie ihr Wassergehalt in trockener Luft oder bei dem Erwärmen abnimmt und wie sie dann feuchter Luft ausgesetzt wieder Wasser anziehen. Er fand, dafs alle diese Zeolithe, mit Ausnahme des Analcims, beträchtliche Mengen ihres Wassergehalts und manchmal den ganzen Wassergehalt verlieren, wenn sie in eine wasserfreie Atmosphäre gebracht oder Temperaturen zwischen 40° und der Rothglühhitze ausgesetzt werden, und dafs sie nach dieser Entwässerung bei dem Verweilen in gewöhnlicher Luft fast alles Wasser, welches sie verloren, wieder aufnehmen können; ferner, dafs es für jede Zeolith-Varietät eine Temperatur giebt, deren Ueberschreitung zur Folge hat, dafs nun die Wiederaufnahme des Wassers an freier Luft beeinträchtigt ist. Die Leichtigkeit, mit welcher ein Zeolith seinen Wassergehalt abgiebt, stehe im geraden Verhältnifs zur Gröfse des letzteren.

Feichtinger (3) stellte Versuche an über die Zersetzbarkeit natürlicher Silicate durch Ammoniaksalze. Die Silicate wurden fein gepulvert während 14 Tagen mit den wässerigen Lösungen der Ammoniaksalze in Berührung gelassen. Bei Einwirkung von salpeters. Ammoniak auf Stilbit und Hornblende, und von Chlorammonium auf Chlorit und Granaten gingen geringe Mengen Kalk oder Magnesia in Lösung über; bei der Einwirkung von kohlens.

(1) Die Zusammensetzung der natürlichen Silicate; Göttingen 1857. — (2) Compt. rend. XLIV, 975; Chem. Centr. 1857, 561. — (3) Ann. Ch. Pharm. CII, 353; Chem. Centr. 1857, 788.

Ammoniak auf Analcim und Feldspath wurde etwas Alkali aus den Mineralien ausgezogen. — H. Ludwig (1) untersuchte das Verhalten feingeriebener Feldspathe und Feldspathgesteine gegen Wasser; er fand, dafs jene Silicate namentlich bei dem Kochen mit Wasser etwas Alkali an dasselbe abgeben.

Glas. Nach Daubrée (2) wird Glas bei wochenlanger Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf bei etwa 400°, in starken, dicht verschlossenen eisernen Gefäfsen, zu einer aufgeschwollenen weifsen kaolinartig aussehenden Masse, die indessen fast nur aus krystallinischen Theilchen zusammengesetzt ist. Es fanden sich darin viele Krystalle von Quarz; ferner dünne spiefsige Krystalle, welche nahezu die Zusammensetzung des Wollastonits ergaben (53 pC. Kieselsäure, 46 pC. Kalk und eine Spur Magnesia); endlich Körner eines durch Salzsäure zersetzbaren wasserhaltigen Doppelsilicats von Kalk und Natron. Die Flüssigkeit, in welcher das Glas diese Umwandlung erlitten hatte, enthielt Kieselsäure und Natron in dem Aequivalentverhältnifs 3 NaO, SiO_3 gelöst. Die Menge des Wassers betrug bei den Versuchen, wo diese Resultate erhalten wurden, höchstens die Hälfte von dem Gewicht des Glases; letzteres zeigte sich da wo es von dem flüssigen Wasser berührt wurde, und da, wo der Wasserdampf auf es einwirkte, in ganz gleicher Weise umgewandelt (3). Daubrée spricht

(1) Arch. Pharm. [2] XCI, 147; Chem. Centr. 1857, 829. — (2) Ann. min. [5] XII, 293; im Ausz. Compt. rend. XLV, 792; Instit. 1857, 379. — (3) Wir führen hier noch folgende Angaben Daubrée's über die Zersetzung und Bildung von Silicaten unter dem Einflufs von Wasser bei höherer Temperatur an. Als Obsidian mit Wasser in einer Glasröhre, die in einer dicht verschlossenen eisernen Röhre sich befand, längere Zeit auf etwa 400° erhitzt wurde, verwandelte sich der Obsidian in eine grauliche trachytartige Masse, deren Pulver mikroscopische Feldspathkrystalle, die namentlich denen des Ryakoliths ähnlich waren, zeigte. Krystallisirte Silicate (glasiger Feldspath, Oligoklas, Glimmer, Augit z. B.) wurden unter denselben Umständen nicht angegriffen; es setzte sich nur

sich dagegen aus, dafs die nach der Umwandlung vorgefundenen Krystalle in dem Glas bereits präexistirt hätten, und er sucht zu zeigen, dafs auch Leydolt's Versuche (1), bei welchen Glas mit Flufssäuredämpfen angeätzt wurde, nicht die Präexistenz von Krystallen im Glas darthun, sondern dafs hier ein Theil der Oberfläche des Glases durch sich krystallinisch ablagerndes Fluorsiliciumkalium gedeckt und gegen weiteres Aetzen geschützt worden sei und so Krystallzeichnungen auf dem Glas veranlafst worden seien.

Glas.

A. Vogel d. j. (2) machte Mittheilungen über den Gewichtsverlust, welchen Glas erleidet, wenn es in einer flackernden Flamme trübe wird.

Terreil (3) untersuchte Glas, welches bei dem langsamen Erkalten eines Glasofens zu Clichy-la-Garenne in den Häfen vollständig krystallinisch geworden war; in

auf ihnen Quarz, von der Zersetzung des Glases herrührend, ab. Als reiner Kaolin ebenso mit Wasser von Plombières (welches u. a. kiesels. Alkalien und kiesels. Kalk enthält) erhitzt wurde, wandelte er sich zu einer aus kleinen Prismen bestehenden Masse um, welche Glas ritzten, durch Salzsäure nicht angegriffen wurden, und nach Daubrée ein feldspathartiges Silicat von Thonerde und Alkali waren; ihnen waren einige Quarzkrystalle beigemengt. Als eingedampftes Wasser von Plombières während 8 Tagen in einer Glasröhre in der angegebenen Weise erhitzt wurde, bekleidete sich die Wandung der, übrigens nur oberflächlich angegriffenen, Glasröhre mit Quarzkryställchen und einem chalcedonartigen Absatz; Daubrée leitet hier die Ausscheidung der Kieselsäure vorzugsweise aus der Zersetzung des kiesels. Alkali's des angewendeten Wassers ab. Eine aus Glas durch längeres Erhitzen desselben mit eingedampftem Wasser von Plombières entstandene weifsliche Masse enthielt viele kleine Diopsidkrystalle (diese ergaben 51 pC. Kieselerde, 26 Kalk, 22 Eisenoxydul, Spuren von Magnesia). Daubrée theilt auch noch mit, dafs das Mineralwasser von Plombières, das mit einer Temperatur von 70° aus Granit quillt, in Höhlungen des Mörtels von altem Mauerwerk einer Leitung durchsichtigen Hyalith abgesetzt und zugleich hier Warzen und Stalactiten gebildet hat, welche mit Apophyllitkryställchen bekleidet sind. — (1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 370. — (2) N. Jahrb. Pharm. VII, 363. — (3) Compt. rend. XLV, 693; Dingl. pol. J. CXLVIII, 58.

Glas.

Hohlräumen zeigten sich kleine durchsichtige Krystalle. Mit der Zusammensetzung dieses krystallinischen Glases (A) vergleicht Terreil die eines durchsichtigen Bouteillenglases (B), welches aus denselben Materialien und nach denselben Verhältnissen bereitet war :

	Sp. G.	SiO_3	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	NaO	KO	MnO
A	2,824	55,85	24,14	7,68	2,22	1,06	8,47	0,63	Spur
B	2,724	56,84	21,15	6,37	3,64	2,59	8,69	0,40	Spur

Terreil fand noch A für den krystallinisch gewordenen und B für den durchsichtig gebliebenen Theil eines und desselben Stückes Glas, welches unter anderen Umständen auf derselben Glashütte erhalten worden war :

	Sp. G.	SiO_3	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Alkalien	MnO
A	2,857	63,67	18,65	6,12	4,98	0,71	5,87	Spur
B	2,610	62,40	18,14	4,47	7,21	2,66	5,12	Spur

Neue Siliciumverbindungen.

Buff und Wöhler (1) haben eine Reihe neuer Siliciumverbindungen kennen gelehrt.

Wird ein starker electrischer Strom durch siliciumhaltiges Aluminium als positiven Pol in Chlornatriumlösung geleitet, so entwickelt sich an dem Aluminium ein oft selbstentzündliches Gas, eine Mischung von Wasserstoffgas und *Siliciumwasserstoffgas.* Die Bildung dieser Verbindung und der paradoxe Umstand, dafs in diesem Falle an beiden Polen nur Wasserstoffgas auftritt, beruht darauf, dafs sich an dem positiven Pole gleichzeitig Chloraluminium und Thonerde bilden, welche letztere mit dem ersteren zu einem basischen Salze verbunden aufgelöst bleibt. Wird siliciumhaltiges Aluminium als negativer Pol angewendet, so bildet sich kein Siliciumwasserstoffgas. Letzteres liefs sich nicht

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 218, CIV, 94; Ann. ch. phys. [3] LII, 257; im Ausz. Pogg. Ann. CII, 318; Chem. Centr. 1857, 775; Arch. Pharm. [2] XCII, 284; Arch. ph. nat. XXXVI, 255 u. [nouvelle période] I, 79; vorläufige Anzeige der Resultate Ann. Ch. Pharm. CII, 128; Compt. rend. XLIV, 834, 1344; Instit. 1857, 137, 222; J. pr. Chem. LXXI, 179, 445.

Neue Siliciumverbindungen.

frei von beigemengtem Wasserstoffgas erhalten, und seine Zusammensetzung defshalb nicht ermitteln. Auf rein chemischem Wege liefs sich das Siliciumwasserstoffgas bis jetzt nur durch Auflösen von siliciumhaltigem Aluminium oder siliciumhaltigem Mangan in verdünnter Salzsäure erhalten (doch entsteht es hierbei nur in kleiner Menge und mit so viel freiem Wasserstoff gemischt, dafs das Gas nicht mehr selbstentzündlich ist) und (gleichfalls in sehr kleiner Menge) durch Erhitzen von Siliciumoxydhydrat (vgl. S. 169 f.). Auch bei der Bildung der Verbindung in der erst angegebenen Weise ist der Gehalt des sich entwickelnden Gases an ihr und damit die Entzündlichkeit desselben wechselnd; die reichlichste Ausbeute an selbstentzündlichem Gase wurde bei Anwendung von siliciumreicherem Aluminium erhalten; bei Steigerung der Temperatur der Chlornatriumlösung im Verlauf der Zersetzung wurde das sich entwickelnde Gas ärmer an Siliciumwasserstoff und nicht mehr selbstentzündlich. Das Siliciumwasserstoffgas ist in reinem luftfreiem Wasser und in Salzwasser unlöslich; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lassen es unverändert; mit Aetzkalilösung geschüttelt wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar unter Volumvermehrung zersetzt. Es entzündet sich mit Luft in Berührung gebracht von selbst und verbrennt mit weifser Flamme unter Bildung eines Rauchs von weifser Kieselsäure; eine gegen die Flamme gehaltene weifse Fläche beschlägt mit braunem Silicium. Läfst man dem über Salzwasser abgesperrten Gas eine Blase reines Sauerstoffgas zutreten, so tritt augenblicklich Explosion unter Feuererscheinung ein, während sich der ganze vom Gas eingenommene Raum mit einem weifsen Nebel erfüllt. Mit Chlor entzündet es sich ähnlich und zwar noch leichter als mit Sauerstoff. Bei dem Durchleiten des Gases durch ein glühendes Glasrohr tritt Zersetzung unter Beschlag der Glaswandung mit braunem Silicium ein; ebenso erfolgt Zersetzung der Verbindung unter Abscheidung von Silicium, wenn ein in dem Gase befindlicher dünner und langer Pla-

Neue Siliciumverbindungen.

tindraht mittelst des electrischen Stroms zum Glühen gebracht wird; bei dieser Zersetzung findet Volumvergröfserung statt.

Wird getrocknetes Chlorwasserstoffgas über krystallinisches Silicium geleitet, das in einer langen Glasröhre nicht bis zum sichtbaren Glühen der letzteren erhitzt ist (bei höherer Temperatur bildet sich viel Siliciumchlorid $SiCl_3$), so bildet sich *Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff* $Si_2Cl_3 + 2\ HCl$; dieses wird in einer durch eine Kältemischung abgekühlten U-förmigen Röhre verdichtet, während Wasserstoffgas entweicht, das bei dem Einleiten in Wasser durch den Gehalt an Dampf der ebengenannten Verbindung das unten zu besprechende Siliciumoxyd als weifse Substanz in reichlicher Menge sich abscheiden läfst. Die condensirte Flüssigkeit wird durch fractionirte Rectification gereinigt (ihr Siedepunkt stieg dabei von 28 oder 30° bis über 60 oder selbst zu 92°); das Hauptproduct ist Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff, eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 42° Siedepunkt und 1,65 spec. Gew. In Berührung mit Wasser wird diese Verbindung augenblicklich zu Chlorwasserstoff und weifsem Siliciumoxyd zersetzt; von absolutem Alkohol und von Aether wird ihr Dampf reichlich und ohne Ausscheidung von Oxyd aufgenommen, und es entstehen rauchende Lösungen, welche über Schwefelsäure und Kalkhydrat verdunstend einen weifsen erdigen oder einen durchscheinenden Rückstand lassen. Der Dampf der Verbindung ist so entzündlich wie Aetherdampf und verbrennt, mit Sauerstoffgas gemischt und durch den electrischen Funken entzündet, mit heftiger Explosion unter Bildung von Kieselsäure, Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff. Bei dem Durchleiten des Dampfes durch ein glühendes Rohr wird er zu amorphem Silicium, Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff zerzersetzt; bei dem Ueberleiten des Dampfes über schmelzendes Aluminium wird er zersetzt unter Abscheidung von Silicium und Freiwerden von Wasserstoffgas.

Neue Siliciumverbindungen.

Siliciumbromür-Bromwasserstoff, $Si_2Br_3 + 2HBr$, wurde mit Anwendung von Bromwasserstoffgas in entsprechender Weise wie die vorhergehende Verbindung erhalten. Es ist eine dieser sehr ähnliche, an der Luft stark rauchende, mit Wasser sich zersetzende Flüssigkeit von ungefähr 2,5 spec. Gew. — *Siliciumjodür-Jodwasserstoff*, $Si_2J_3 + 2 HJ$, wurde gleichfalls in ganz entsprechender Weise erhalten. Diese Verbindung ist ein dunkelrother krystallinischer Körper, leicht schmelzbar und bei dem Erkalten krystallinisch erstarrend; an der Luft raucht sie, wird zuerst zinnoberroth und dann weifs; in Wasser zersetzt sie sich ebenso wie die beiden vorhergehenden Verbindungen, doch langsamer; in Schwefelkohlenstoff löst sie sich reichlich, und sie kann aus der blutrothen Lösung wieder krystallisirt erhalten werden.

Bei der Zersetzung der vorhergehenden Verbindungen mit Wasser entsteht *Siliciumoxydhydrat*, $Si_2O_3 + 2 HO$; dieses wird, wie oben angegeben, in Menge als Nebenproduct bei der Bereitung der Chlorverbindung erhalten, wenn man das aus dem unter 0° abgekühlten Condensationsgefäfse fortgehende, mit dem Dampf der Chlorverbindung gesättigte Wasserstoffgas durch stark abgekühltes Wasser leitet, die hier ausgeschiedene Substanz abfiltrirt, mit eiskaltem Wasser auswascht, zwischen Fliefspapier allmälig stark auspresst, und bei gewöhnlicher Temperatur, am besten über Schwefelsäure, trocknen läfst. Das Siliciumoxydhydrat ist ein schneeweifser voluminöser amorpher Körper, der auf Wasser schwimmt, in Aether untersinkt. Von caustischen oder kohlens. Alkalien, selbst von Ammoniak, wird es unter schäumender Wasserstoffgasentwicklung zu kiesels. Alkali gelöst. Es kann bis 300° ohne Veränderung erhitzt werden; stärker erhitzt entzündet es sich und verglimmt lebhaft und mit phosphorescirendem Lichte, indem sich zugleich Wasserstoffgas entwickelt das sich mit Explosion entzündet. In Sauerstoffgas erhitzt verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung. In einem bedeckten Tiegel er-

Neue Siliciumverbindungen.

hitzt hinterläfst es nicht weifse sondern durch amorphes Silicium braun gefärbte Kieselsäure. Wird es bei Luftabschlufs oder in Wasserstoffgas erhitzt, so bildet sich Siliciumwasserstoffgas (das entweichende Gas verbrennt unter Ausscheidung von etwas Kieselsäure), aber erst bei einer Temperatur, bei welcher der gröfste Theil des letzteren zu Wasserstoff und braunem Silicium zersetzt wird. Es ist in Wasser etwas löslich, aber die Lösung befindet sich in fortwährender Zersetzung unter Entwicklung von Wasserstoffgas; frisch bereitet wirkt sie kräftig reducirend, reducirt sie z. B. aus Goldchlorid sogleich metallisches Gold, aus Palladiumchlorür schwarzes Palladium, aus seleniger Säure rothes Selen, aus telluriger Säure graues Tellur u. s. w. Das Siliciumoxydhydrat wird bei dem Uebergiefsen mit salpeters. Silberoxyd sogleich hellbraun, und bei nachherigem Zusatz von Ammoniak entsteht schwarzes kiesels. Silberoxyd.

Buff und Wöhler heben bei der Anführung der Analysen, aus welchen sie für das Siliciumoxydhydrat die Formel $Si_2O_3 + 2HO$ ableiten, hervor, dafs bei den meisten Analysen der Siliciumgehalt um mehr als $1/2$ pC. zu hoch gefunden wurde, während die möglichen Fehlerquellen ihn eher zu niedrig geben müfsten; ja dafs sie Arten von Oxyd analysirt haben, deren Siliciumgehalt um mehr als 2 pC. höher gefunden wurde, als der angegebenen Formel entspricht, welche als die wahre Zusammensetzung ausdrückend betrachtet werden mufs, da sie der der Chlorverbindung, aus welcher das Oxydhydrat entsteht, analog ist. Diese Oxyde seien auch auffallend dadurch characterisirt gewesen, dafs sie lebhafter verbrannten und zwar mit rother Flamme, und dafs sie dabei selbst bei vollem Luftzutritt keine weifse sondern eine durch unverbranntes Silicium mehr oder weniger braungefärbte Kieselsäure hinterliefsen, so dafs sie bei der Analyse zuvor durch Ammoniak in Kieselsäure verwandelt werden mufsten. Aus diesen und mehreren anderen von ihnen hervorgehobenen Umständen halten es Buff und

Neue Siliciumverbindungen.

Wöhler für höchst wahrscheinlich, dafs es ein an Silicium noch reicheres Oxyd und folglich auch ein diesem entsprechendes niedrigeres Chlorür, als Si_2Cl_3, geben müsse, welches unter gewissen Umständen entsteht und der Chlorwasserstoffverbindung des letzteren häufig beigemengt sei. Die Bemühungen, hierüber positive Gewifsheit zu erlangen und Producte von constanter und mit wahrscheinlichen Formeln stimmender Zusammensetzung zu erhalten, waren bis jetzt fruchtlos; eine Fortsetzung der Untersuchungen ist indessen versprochen. Einige Präparate von Siliciumoxydhydrat ergaben bei der Analyse Zahlen, die der Formel $SiO + Si_2O_3 + 3HO$ nahezu entsprachen; anscheinend im Zusammenhang hiermit wurde einmal eine weniger flüchtige Chlorverbindung erhalten, welche sich beim Erhitzen zum Sieden von selbst entzündete und mit rother funkelnder Flamme und unter Abscheidung einer grofsen Menge von amorphem Silicium fortbrannte. Andere Erfahrungen sprachen wiederum mehr dafür, dafs es eine an Silicium reichere Chlorverbindung gebe, welche sehr flüchtig oder gasförmig sei.

Schafhäutl hatte beobachtet, dafs der bei dem Auflösen von grauem Roheisen in Salzsäure bleibende, mit Wasser ausgewaschene Rückstand bei dem Uebergiefsen mit Ammoniak lebhaft Wasserstoff entwickelt, und Hull hatte, die Thatsache bestätigend, dafür die Erklärung gegeben, das Ammoniak treibe nur das in der porösen Masse mechanisch eingeschlossene Wasserstoffgas aus (1). Wöhler (2) hat nun gefunden, dafs dieses Verhalten auf einem Gehalt jenes Rückstands an Siliciumoxyd beruht. Das Siliciumeisen im Roheisen bildet, wie das Siliciummangan (vgl. S. 204 f.), bei dem Auflösen nicht Kieselsäure sondern Siliciumoxyd.

Wöhler und H. Sainte-Claire Deville (3) machten

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 325 f. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIV, 374. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIV, 256; Pogg. Ann. CII, 317.

Neue Siliciumverbindungen.

vorläufige Mittheilungen über die Eigenschaften eines *Stickstoffsiliciums*, welches sich bei Einwirkung von Ammoniakgas auf die S. 168 besprochene Verbindung $Si_2Cl_3 + 2HCl$ bildet, und auch aus der Ammoniakverbindung des Siliciumchlorids $SiCl_3$ dargestellt werden kann. Das Stickstoffsilicium ist vollkommen weifs, amorph, in den höchsten Hitzegraden unschmelzbar und unveränderlich, selbst beim Glühen an der Luft nicht oxydirbar. Säuren und wässerige Alkalien wirken darauf nicht ein, nur durch Flufssäure wird es allmälig in Fluorsiliciumammonium verwandelt; mit schmelzendem Kalihydrat entwickelt es viel Ammoniak und wird es zu kiesels. Kali. Bei dem Erhitzen mit rothem Bleioxyd reducirt es das Blei unter Feuererscheinung und Bildung von salpetriger Säure. Bei dem Schmelzen mit kohlens. Kali bildet es kiesels. und cyans. Kali, reducirt also, wie das Stickstoffbor (1), den Kohlenstoff aus der Kohlensäure; wird dabei Stickstoffsilicium im Ueberschusse angewendet, so entsteht zugleich Cyankalium.

Titan.

Wöhler und H. Sainte-Claire Deville (2) haben Untersuchungen über die Affinität zwischen Stickstoff und Titan veröffentlicht, welche darlegen, dafs das Titan, wenigstens im Augenblick der Abscheidung, sich unmittelbar mit Stickstoff zu verbinden vermag (3). Als ein Gemenge von 51 Th. Titansäure und 9 Th. Kohle (in dem Verhältnifs, dafs sich unter Bindung von Stickstoff die s. g. Hohofen-

(1) Jahresber. f. 1850, 280. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIII, 280; J. pr. Chem. LXXIII, 104; Arch. Pharm. [2] XCII, 288; Chem. Centr. 1857, 772; Ann. ch. phys. [3] LII, 92; Compt. rend. XLV, 480; Instit. 1857, 340; Arch. ph. nat. XXXVI, 114; Cimento VI, 314; Chem. Gaz. 1857, 449. — (3) Reines, von Stickstofftitan ganz freies reducirtes Titan läfst sich defshalb nur erhalten, wenn man in eine vorher mit Wasserstoff gefüllte Röhre ein Schiffchen mit Natrium und eins mit Fluortitankalium bringt, und allmälig, unter Durchleiten von luftfreiem und trockenem Wasserstoff, zum Glühen erhitzt, so dafs der Natriumdampf zu dem Titansalz geführt wird; nach dem Erkalten wird die Masse mit vielem warmem Wasser behandelt.

Titankrystalle bilden konnten) in einem Kohleschiffchen in einem gleichfalls aus dichter Kohle gefertigten und auswendig vor dem Verbrennen geschützten Rohr unter Ueberleiten eines Stroms von reinem Stickgas erhitzt wurde, trat, als die Temperatur auf Platinschmelzhitze gesteigert war, Absorption des Stickgases und Verstärkung des Glühens ein, und die im Stickstoffstrom erkaltete Masse war nun krystallinisch, metallglänzend, theils kupferfarben theils messinggelb, und in die Substanz der s. g. Hohofentitankrystalle $TiC_2N + 3Ti_3N$ (1) umgewandelt. Als diese Masse noch über die Schmelzhitze des Platins, zur Schmelzhitze des Rhodiums, während einer Viertelstunde erhitzt wurde, zeigte sie Volumverminderung und war sie mit treppenförmig gehäuften kleinen Octaëdern besetzt, eine neue Bestätigung dafür, dafs die Hohofenkrystalle bei sehr hoher Temperatur flüchtig sind (2). Als ein Gemenge von Titansäure und Kohle in demselben Verhältnifs in einem verschlossenen Kohlentiegel während 3 Stunden bei Nickelschmelzhitze erhalten wurde, zeigte sich, in Folge der Einwirkung des den Kohlentiegel durchdringenden Stickstoffs der Ofenluft, jenes Gemenge zu einer schwach zusammengesinterten bräunlichgelben Masse umgewandelt, die unter dem Mikroscop metallisch bronzefarben erschien, mit Kalihydrat geschmolzen viel Ammoniak entwickelte und in trockenem Chlorgas erhitzt unter Bildung von flüssigem Chlortitan und deutlicher Spuren der Krystalle von Cyantitanchlorid verglimmte. Als ein Glasrohr, welches ein Porcellanschiffchen mit Natrium und eins mit Fluortitankalium enthielt, unter Durchleiten von reinem trockenem Stickgas zu vollem Glühen erhitzt wurde, so dafs das Natrium sich verflüchtigte und auf die Titanverbindung einwirkte, zeigte sich diese, nach dem Erkalten im Stickgas, zu einer dunkelbronzefarbenen Masse umgewandelt; nach dem Auskochen derselben mit Salzsäure blieb ein dunkel-

Titan.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 265 ff. — (2) Vgl. daselbst, 267.

Titan. braunes Pulver, das aus mikroscopischen metallglänzenden messinggelben Blättchen und Prismen bestand und bei dem Schmelzen mit Kalihydrat viel Ammoniak entwickelte. Wöhler und Deville führen noch einige Beobachtungen an, wonach auch bei Reduction von Titan aus seinen Verbindungen durch Aluminium sich Stickstofftitan bildet, wenn die Luft Zutritt hat. Titansäure, in einem Gemenge von Wasserstoffgas und Stickgas bis zu starkem Glühen erhitzt, gab eine grauschwarze Masse, die aber keinen Stickstoff enthielt.

Später (1) haben Wöhler und Deville noch mitgetheilt, dafs bei dem Durchleiten des Dampfes von Chlortitan durch ein bis zu starkem Glühen erhitztes Glasrohr, in welchem vorn Stücke von gleichzeitig sich verflüchtigendem Chlorammonium liegen, sogleich die Bildung von Stickstofftitan beginnt, welches die ganze innere Wand des Rohrs metallglänzend kupferfarben überkleidet; zugleich wird Chlorwasserstoffgas frei.

Titansäure. Zur Darstellung des Titansäurehydrats empfiehlt Delffs (2), von in einem gufseisernen Mörser zerstofsenem Rutil die feinsten Theile abzuschlämmen, diese mit dem dreifachen Gewichte kohlens. Natrons zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Masse mit kaltem Wasser zu behandeln und das rückständige, mit Eisenoxyd verunreinigte saure titans. Natron einigemale durch Decantiren mit Wasser auszuwaschen, es in kalter gewöhnlicher Salzsäure zu lösen, die Lösung allmälig (um Erwärmung zu vermeiden, welche einen Theil des Titansäurehydrats in Salzsäure unlöslich werden liefse) mit Ammoniak bis zu schwachem Vorwalten des letztern zu versetzen, den Niederschlag von eisenoxydhaltiger Titansäure mit Schwefelammonium zu schütteln und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auszuwaschen (wo etwa vorhandenes Zinnoxyd beseitigt würde), aus der

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 108; Ann. ch. phys. [3] LII, 97. — (2) N. Jahrb. Pharm. VII, 291.

noch feuchten, Titansäurehydrat und Schwefeleisen enthaltenden Masse letzteres durch Behandeln mit wässeriger schwefliger Säure auszuziehen und das rückständige Titansäurehydrat mit kaltem Wasser zu waschen. Das so dargestellte Titansäurehydrat zeigt stets einen schwachen Stich ins Gelbliche; über Schwefelsäure getrocknet ergab es die Zusammensetzung $TiO_2 + 2 HO$.

Titansäure.

Warren (1) fand, dafs, wenn die durch Eintragen von Titansäure in schmelzendes zweifach-schwefels. Kali erhaltene glasartige Masse mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und der gröfste Theil der überschüssigen Schwefelsäure bei niedriger Temperatur verdampft wird, eine krystallinische Masse erhalten wird, bei deren Behandlung mit Wasser das überschüssige saure schwefels. Kali sich auflöst, während eine bedeutende Menge in Wasser und in Salzsäure schwerlöslicher kleiner Krystalle zurück bleibt. Letzteres Salz wird bei Einwirkung von vielem Wasser allmälig zersetzt; zwischen Fliefspapier ausgeprefst und bei 100° getrocknet ergab es nahezu das Aequivalentverhältnifs $KO, TiO_2, 3 SO_3$.

Tantal und Verbindungen desselben.

R. Hermann (2) veröffentlichte Untersuchungen über Tantalverbindungen. Er hebt zunächst hervor, dafs seine eigenen früheren Bestimmungen (3) über die procentische Zusammensetzung der Tantalsäure und des Tantalchlorids mit den von H. Rose (4) erhaltenen Resultaten sehr nahe übereinstimmen; er betrachtet es indessen als wahrscheinlicher, dafs die Tantalsäure $= Ta_2O_3$ (wo $Ta = 51,6$) zu schreiben sei, als mit H. Rose $= TaO_2$ (wo $Ta = 68,8$). Ein Tantalsäurehydrat $Ta_2O_3 + 3 HO$ erhielt er als weifses Pulver durch Kochen von schwefels. Tantalsäure mit Natronlauge. Verbindungen mit Schwefelsäure und Tantalsäure werden erhalten durch Schmelzen von Tantalsäure mit saurem schwefels. Kali und Ausziehen der Masse mit ko-

(1) In der S. 158 angef. Abhandl. — (2) J. pr. Chem. LXX, 193; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] L, 184. — (3) J. pr. Chem. LXV, 81. — (4) Jahresber. f. 1856, 367.

Tantal und Verbindungen desselben.

chendem Wasser, oder durch Schmelzen von tantals. Natron mit saurem schwefels. Kali, Lösen der entstehenden klaren Salzmasse in Wasser und Kochen der Lösung, wo sich schwefels. Tantalsäure als aufgequollener Niederschlag (bei 100° getrocknet $5\ Ta_2O_3 + SO_3 + 8\ HO$) abscheidet. Tantals. Natron, dargestellt durch Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit Natronhydrat, Lösen der Masse in siedendem Wasser und Krystallisirenlassen der Lösung, bildet perlmutterglänzende blätterige Aggregate, welche meistens NaO, Ta_2O_3 mit 5, 6 o. 7 HO enthalten, manchmal auch säurereichere Salze ($7\ NaO, 8\ Ta_2O_3 + 36\ HO$ oder $2\ NaO, 3\ Ta_2O_3 + 15\ HO$) seien. Die Salze lösen sich leicht in siedendem Wasser und krystallisiren bei dem Erkalten (damit neutrale Salze krystallisiren, mufs die Lösung einen grofsen Ueberschufs von Natron enthalten); bei dem Erhitzen verlieren sie das Wasser ohne dabei zu schmelzen; nach dem Glühen sind sie unlöslich in Wasser. Durch das Schmelzen von Tantalsäure mit Kalihydrat erhält man eine in Wasser leicht lösliche Masse, deren Lösung nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann; Weingeist fällt daraus saures tantals. Kali als weifses Pulver, nach dem Trocknen bei 19° weifse Stücke mit erdigem Bruch, von der Zusammensetzung $3\ KO, 4\ Ta_2O_3 + 17\ HO$. — Hermann bespricht noch, namentlich nach den Resultaten von Anderen angestellter Versuche, mehrere andere Tantalverbindungen; wir müssen auf die Abhandlung verweisen.

H. Rose hat seine Untersuchungen über Tantalverbindungen, deren früher veröffentlichte Resultate im Jahresber. f. 1856, 366 ff. besprochen wurden, weiter fortgesetzt.

Tantalsäure.

Bezüglich der Tantalsäure und des Tantalsäurehydrats kam Rose zu folgenden Resultaten (1). — Bei der Darstellung der Tantalsäure aus finnischen Tantaliten nach

(1) Berl. Acad. Ber. 1857, 116; J. pr. Chem. LXX, 400; Chem. Centr. 1857, 263; ausführlich Pogg. Ann. C, 417.

Tantalsäure.

Berzelius' Methode (Schmelzen des Pulvers mit saurem schwefels. Kali, Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser, Digeriren der ungelösten Tantalsäure mit Schwefelammonium und Reinigen mittelst Salzsäure) erhält man sie gewöhnlich noch zinnhaltig. Zur Reinigung von Zinnoxyd und Wolframsäure mufs sie mit dem dreifachen Gewicht eines Gemenges von kohlens. Natron und Schwefel zusammengeschmolzen, die Masse mit Wasser ausgelaugt und das ungelöst Bleibende mit etwas Salzsäure digerirt werden; die so gereinigte und geglühte Tantalsäure enthält noch etwas Natron, das nur durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali oder Ammoniak und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser beseitigt werden kann. Die geglühte Tantalsäure ist weifs, und färbt sich während des Glühens vorübergehend nur sehr schwach gelblich. — Geglühte Tantalsäure, die mit starken Basen verbunden gewesen ist, läfst sich nur schwierig von diesen befreien; meistens glückt dies durch Schmelzen mit zweifach-schwefels. Kali, aber zur vollständigen Lösung in diesem kann, wenn die Säure vorher einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt gewesen war, Wiederholung des Schmelzens nothwendig sein; soll der Alkaligehalt quantitativ bestimmt werden, so ist die Schmelzung mit zweifach-schwefels. Ammoniak vorzunehmen. Bezüglich des Näheren, wie die Tantalsäure in dieser Weise rein zu erhalten ist, verweisen wir auf die ausführlichere Abhandlung. — Die durch Schmelzen mit sauren schwefels. Alkalien erhaltene Tantalsäure hat eine andere Dichtigkeit, als die aus dem Tantalchlorid durch Einwirkung von Wasser entstehende. Bei dem Uebergiefsen des Chlorids mit Wasser, wobei eine bedeutende Temperaturerhöhung statt hat, wird amorphe Tantalsäure ausgeschieden; bei langsamer Zersetzung des Chlorids durch die Feuchtigkeit der Luft scheidet sich hingegen Tantalsäure aus, die unter dem Mikroscop deutlich krystallinische Structur zeigt. Die Tantalsäure löst sich etwas in der gleichzeitig aus dem

Tantalsäure. Chlorid durch Wasser gebildeten Salzsäure, kann aber durch Ammoniak vollständig abgeschieden werden. Bei Zusatz von überschüssiger Salzsäure zu einer verdünnten Lösung von tantals. Alkali löst sich die Tantalsäure zu opalisirender Flüssigkeit; sie wird aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure, namentlich bei dem Kochen, doch nie ganz vollständig, ausgefällt. Salpetersäure verhält sich gegen die Lösungen der tantals. Alkalien ähnlich wie Salzsäure. Phosphorsäure, nicht aber Arsensäure oder arsenige Säure, fällt die Tantalsäure aus ihren alkalischen Lösungen; Essigsäure und Bernsteinsäure bringen in diesen Lösungen Niederschläge hervor, Oxalsäure fällt sie nach einiger Zeit (der Niederschlag löst sich bei dem Kochen mit überschüssiger Oxalsäure), Weinsäure, Traubensäure und Citronsäure bewirken keine Niederschläge. Wird einer Lösung eines tantals. Alkali's Galläpfelgerbsäure, Gallussäure oder Galläpfeltinctur und dann Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt, so entsteht ein lichtgelber Niederschlag. Tantals. Alkali, mit Salzsäure versetzt, giebt mit metallischem Zink keine blaue Färbung und auch nach einem Zusatz von Schwefelsäure tritt nur sehr undeutliche Bläuung ein. — Darüber, dafs die Tantalsäure sehr verschiedene spec. Gewichte zeigen kann, hatte Rose schon früher (1) Mittheilungen gemacht. Er giebt jetzt Folgendes an. Durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali erhaltene, zu mäfsigem Rothglühen erhitzt gewesene Tantalsäure zeigte bei deutlicher krystallinischer Structur das spec. Gew. 7,055 bis 7,065, nach kurzem Erhitzen zu Weifsglühhitze bei unveränderter Structur 7,986. Aus dem Chlorid durch plötzliche Einwirkung von Wasser erhaltene amorphe Säure ergab 7,280, durch allmälige Einwirkung von Feuchtigkeit krystallinisch ausgeschiedene 7,284. Aus Chlorid erhaltene amorphe Säure zeigte andere Male niedrigere spec. Gewichte, bis 7,028; durch wiederholtes stets verstärktes

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 404.

Tantalsäure.

Glühen wurde das spec. Gew. bis auf 7,994 erhöht, während die Structur deutlich krystallinisch wurde, aber noch stärkeres Erhitzen (im Porcellanofen) vernichtete die krystallinische Structur und erniedrigte das spec. Gew. wieder auf 7,652. Als solche stark erhitzt gewesene Säure nochmals mit saurem schwefels. Kali zusammengeschmolzen und die resultirende krystallinische Säure wiederum dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wurde, zeigte sie jetzt, bei unveränderter krystallinischer Structur, das spec. Gew. 8,257. — Tantalsäurehydrat läfst sich darstellen durch Zersetzen des Chlorids mittelst Wasser, oder durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser und mit Ammoniak; das auf ersterem Wege dargestellte zeigt bei schwachem Rothglühen lebhafte Lichtentwickelung, das auf letzterem Wege dargestellte nicht; beiden Präparaten scheint, nach dem Trocknen bei 100°, im Wesentlichen die Zusammensetzung $3 TaO_2 + 2 HO$ zuzukommen. Aus den Lösungen der tantals. Alkalien fällen schwache Säuren die Tantalsäure als Hydrat, doch mit etwas Alkali verbunden; starke Säuren fällen Verbindungen der Tantalsäure mit der angewendeten Säure (vgl. S. 182). Nur der in der Lösung des tantals. Natrons durch schwefligs. Gas hervorgebrachte, nach dem Trocknen schwach gelbliche und getrocknetem Eiweifs ähnliche Niederschlag ist reines Tantalsäurehydrat; er zeigt bei dem Glühen die Lichterscheinung. Rose hebt hervor, dafs die Tantalsäure in ihren löslichen Salzen wie die aus dem Chlorid erhaltene eine andere Modification darstellt, als die einer höheren Temperatur durch das Schmelzen mit saurem schwefels. Kali ausgesetzt gewesene, und dafs erstere Modification bei dem Glühen in die letztere oder eine andere übergeht.

Bei der Untersuchung der Verbindungen der Tantalsäure mit Kali kam Rose zu folgenden Resultaten (1).

(1) Berl. Acad. Ber. 1857, 206; J. pr. Chem. LXXI, 52; Chem. Centr. 1857, 819; ausführlich Pogg. Ann. C, 551.

Tantalsäure. Tantalsäure löst sich bei dem Schmelzen mit Kalihydrat zu klarer Flüssigkeit, und die erkaltete Masse ist vollständig löslich in Wasser. Die Darstellung eines reinen Salzes ist indessen schwierig, da das tantals. Kali sich nach allen Verhältnissen in Kalihydrat löst und nicht durch Krystallisation abgeschieden werden kann. Durch Entfernung des überschüssigen Kalihydrats mittelst Alkohol erhält man zwar wahrscheinlich die Verbindung KO, 2 TaO_2, doch gemengt mit kohlens. Kali. Das durch Alkohol vom überschüssigen Kalihydrat möglichst befreite tantals. Kali ist gröfstentheils nicht mehr in Wasser löslich, und was sich löst wird bei längerem Kochen der Flüssigkeit gefällt; dieser Niederschlag ist im Wesentlichen KO, 6 TaO_2. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man das Salz KO, 2 TaO_2 wiederholt mit Chlorammonium mengt und glüht, bis das Gewicht nicht mehr abnimmt, und das entstandene Chlorkalium auswascht. — Tantalsäure treibt die Kohlensäure aus wässerigem kohlens. Kali nicht aus, wohl aber aus schmelzendem. Wieviel Kohlensäure hierbei ausgetrieben wird, hält Rose für die Bestimmung des Aequivalentgewichts der Tantalsäure für wenig entscheidend, da bei so schwachen Säuren, wie die Tantalsäure, die Menge der aus dem kohlens. Kali ausgetriebenen Kohlensäure keine constante ist sondern mit der Versuchstemperatur zunimmt. Bei mehreren Versuchen entsprach die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure der Bildung einer Verbindung 5 KO, 4 TaO_2. Bei dem Zusammenschmelzen gröfserer Mengen von Tantalsäure mit kohlens. Kali, auch bei starker Hitze, wurde eine Masse erhalten, bei deren Behandlung mit Wasser der gröfste Theil der Tantalsäure als saures Salz ungelöst blieb; die Lösung enthielt neben tantals. Kali viel kohlens. Kali, und bei dem Abdampfen derselben bildeten sich Krystalle, welche beide Salze enthielten; das darin enthaltene tantals. Kali kann nach Rose als 2 KO, TaO_2 betrachtet werden. Das bei dem Behandeln jener Masse mit Wasser ungelöst bleibende Salz ist

Tantalsäure.

$KO + 4 TaO_2$; bei längerem Kochen mit Wasser wird es zuletzt zu $KO, 5 TaO_2$. Eine der letzteren ähnliche Verbindung erhält man bei dem Einleiten von Kohlensäure in die Lösung von $KO, 2 TaO_2$.

Die Untersuchung der Verbindungen der Tantalsäure mit Natron führte zu folgenden Ergebnissen (1). Bei dem Eintragen von geglühter Tantalsäure oder Tantalsäurehydrat in schmelzendes Natronhydrat findet, wenn dieses bis zum Rothglühen erhitzt war, lebhafte Feuererscheinung statt; die entstehende Masse ist auch während des Schmelzens trübe, da das entstehende tantals. Natron in schmelzendem Natronhydrat unlöslich ist. Bei der Behandlung der Masse mit Wasser bleibt, so lange die Flüssigkeit freies Alkali enthält, das tantals. Natron ungelöst; nach dem Abziehen dieser Flüssigkeit kann das rückständige Salz in heifsem Wasser gelöst werden und aus dem nur wenig eingedampften Filtrat, das noch eine kleine Menge überschüssigen Alkali's enthalten mufs, krystallisirt $NaO, 2 TaO_2 + 7 HO$ (die Bestimmung des Wassergehalts ist nicht sicher, vielleicht ist er etwas gröfser). Dieses Salz zersetzt sich noch unter 100° zu unlöslichem saurem tantals. Natron und Natronhydrat. Es ist in Wasser schwer löslich; die Lösung reagirt alkalisch. Bei dem Abdampfen derselben in gelinder Wärme bleibt eine kleisterähnliche Masse, die nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser und Trockenen sich nicht wieder in Wasser löst und dann $NaO, 3 TaO_2$ (mit etwas mehr als 2 HO, wenn bei 100° getrocknet) enthält. Durch Glühen des letzteren Salzes mit Chlorammonium und Behandeln der Masse mit Wasser erhält man eine Verbindung $NaO, 9 TaO_2$. Eine Lösung von $NaO, 2 TaO_2$ giebt mit Weingeist versetzt etwas Natron an diesen ab und eine Verbindung $2 NaO, 5 TaO_2$ wird erhalten; bei sehr langer Einwirkung einer grofsen Menge

(1) Berl. Acad. Ber. 1857, 282; J. pr. Chem. LXXI, 402; Chem. Centr. 1857, 478; ausführlich Pogg. Ann. CI, 11.

Tantalsäure. kalten Wassers auf dieselbe scheidet sich ein aus reiner Tantalsäure bestehender unlöslicher Rückstand ab, das Gelöste läfst bei Behandlung mit mehr Wasser den ganzen Gehalt an Tantalsäure als 2 NaO, 5 TaO_2 fallen, und es bleibt endlich nur Natron in der Flüssigkeit. Aus der Lösung von NaO, 2 TaO_2 fällt Kohlensäure NaO, 9 TaO_2, Schwefelwasserstoff NaO, 12 TaO_2, schweflige Säure reines Tantalsäurehydrat, Schwefelsäure Verbindungen derselben mit Tantalsäure (es können sich auch lösliche Verbindungen bilden, die aber bei Erhitzen der Lösung gefällt werden), Salpetersäure und Salzsäure treiben die Tantalsäure unter Bildung löslicher Verbindungen mit derselben aus. — Die durch Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit kohlens. Natron erhaltene Masse giebt an Wasser das überschüssige kohlens. Natron ab und tantals. Natron bleibt ungelöst, welches bei dem Behandeln mit heifsem Wasser ein unlösliches Salz 2 NaO, 5 TaO_2 hinterläfst, während aus dem Waschwasser bei dem Abdampfen in gelinder Wärme sich Krusten von derselben Zusammensetzung absetzen; durch sehr langes Auswaschen wird dieses Salz allmälig zu 2 NaO, 9 TaO_2. Bei dem Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit kohlens. Natron wird bei der Hitze eines Kohlenfeuers so viel Kohlensäure ausgetrieben, als der Bildung einer Verbindung NaO, TaO_2 entspricht; bei längerem Schmelzen und stärkerer Hitze mehr, dem der Bildung der Verbindung 2 NaO, TaO_2 entsprechenden Verhältnifs allmälig sich nähernd.

In weiteren Untersuchungen über die tantals. Salze (1) fand Rose, dafs die Lösung des tantals. Natrons NaO, 2 TaO_2 bei Zusatz eines Ueberschusses der Salze von mehreren starken Basen entsprechend zusammengesetzte Salze der letzteren giebt, so mit schwefels. Magnesia einen Niederschlag MgO, 2 TaO_2 + $2^1/_2$ HO, mit salpeters.

(1) Berl. Acad. Ber. 1857, 388; J. pr. Chem. LXXII, 48; Chem. Centr. 1857, 641; Instit. 1857, 483; ausführlich Pogg. Ann. CII, 55.

Tantalsäure.

Silberoxyd einen weifsen, lufttrocken gelblichen, bei 100° schwarz werdenden Niederschlag AgO, 2 TaO_2, mit neutralem salpeters. Quecksilberoxydul einen grünlich gelben, nach dem Trocknen kastanienbraunen Niederschlag HgO, 2 TaO_2 + HO (mit Quecksilberchlorid entsteht keine Fällung, bei Anwesenheit von überschüssigem Natron scheidet sich rothbraunes Quecksilberoxychlorid aus). Der mit Chlorbaryum erhaltene Niederschlag ergab die Zusammensetzung 2 BaO, 3 TaO_2 + 3 HO, doch hält es Rose für möglich dafs auch er BaO, 2 TaO_2 enthielt. Aus Lösungen von NaO, 2 TaO_2 scheiden die schwefels., salpeters. und salzs. Salze von Kali und Natron Niederschläge aus, die aus saurem tantals. Natron bestehen. Mit Ammoniak wurden nur saure tantals. Salze erhalten; durch Mischung der Lösungen von Chlorammonium und tantals. Natron wurde ein Salz NH_4O, 9 TaO_2 + 6 HO, aus Chlorammonium und tantals. Kali ein Salz (KO, NH_4O), 10 TaO_2 + 4 HO gefällt.

Niedrigere Oxyde des Tantals.

Bezüglich niedrigerer Oxydationsstufen des Tantals, als die Tantalsäure, bespricht Rose (1), dafs diese Säure unter allen metallischen Säuren, welche bei Einwirkung reducirender Mittel blaue Verbindungen entstehen lassen, diese Eigenschaft im schwächsten Grade zeigt. Er betrachtet es als wahrscheinlich, dafs der von Berzelius durch Reduction der Tantalsäure in einem Kohlentiegel dargestellten niedrigeren Oxydationsstufe des Tantals die Formel Ta_2O_3 zukomme.

Stickstofftantal.

Hinsichtlich der Verbindungen des Tantals mit Stickstoff (2) fand Rose folgendes. Tantalsäure wird bei starker Rothglühhitze durch übergeleitetes Ammoniakgas nur

(1) Berl. Acad. Ber. 1857, 401; J. pr. Chem. LXXII, 290; Chem. Centr. 1857, 686; Instit. 1857, 434; ausführlich Pogg. Ann. CII, 289. — (2) Berl. Acad. Ber. 1857, 16; J. pr. Chem. LXX, 399; Ann. Ch. Pharm. CII, 144; Chem. Centr. 1857, 284; ausführlich Pogg. Ann. C, 146.

Stickstofftantal.

wenig zersetzt, und das entstehende grauliche Pulver enthält nur wenig Stickstofftantal. Bei dem Ueberleiten von Cyangas über rothglühende Tantalsäure entsteht ein braunes Pulver, das Stickstofftantal und Cyantantal neben vieler unzersetzter Tantalsäure enthält. Am reinsten wird das Stickstofftantal erhalten durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Tantalchlorid; die Reduction des letzteren und die Verjagung des Chlorammoniums geht vollständig nur bei starker Rothgluth vor sich. Das Stickstofftantal ist ein schwarzes Pulver, nimmt im Achatmörser gerieben Metallglanz an, zeigt unter dem Mikroscop krystallinische Structur, leitet die Electricität sehr gut, entwickelt mit Kalihydrat geschmolzen viel Ammoniak, wird nicht durch Salpetersäure oder Königswasser, wohl aber durch eine Mischung von Flufssäure und Salpetersäure angegriffen; Rose vermuthet für es die Zusammensetzung Ta_3N_2.

Wolfram und Verbindungen desselben.

Aus einer ausführlichen Abhandlung Riche's (1) über das Wolfram und seine Verbindungen nehmen wir hier zur Vervollständigung des nach vorläufigen Veröffentlichungen früher (2) Mitgetheilten Folgendes auf.

Das durch Einwirkung des Dampfes von reinem Chlorwolfram auf Natrium bei erhöhter Temperatur und Auswaschen der Masse erhaltene reducirte Wolfram bildet ein braunes glanzloses Pulver; Riche unterscheidet es als amorphes Wolfram von dem bei Reduction der Wolframsäure durch Wasserstoff entstehenden krystallinischen. Dafs Riche aus Versuchen über die Menge des aus Wolframsäure durch Wasserstoff zu erhaltenden Wolframs das Atomgewicht des letzteren = 87 ableitet, wurde schon im vorhergehenden Jahresbericht S. 373, dafs Dumas im Gegentheil in derselben Weise hierfür die auch bisher angenommene Zahl 92 bestätigt fand, wurde S. 31 dieses Jahresberichts erwähnt (3).

(1) Ann. ch. phys. [3] L, 5. — (2) Jahresber. f. 1856, 372. — (3) Nach Dumas (in der S. 30 angef. Abhandl.) erhält man die Wolfram-

Wolfram und Verbindungen desselben.

Für das *Chlorwolfram* WCl_3 giebt Riche jetzt den Schmelzpunkt zu 183° an, und dafs dasselbe fast bei derselben Temperatur auch rasch sublimirt. Für die Darstellung des schon früher (1) bekannten, rothen Oxychlorids $WOCl_2$ giebt Riche jetzt an, auf ein, vorher ausgeglühtes Gemenge von 2 Th. Wolframsäure und 1 Th. Kohle bei erhöhter Temperatur einen raschen Strom von Chlorgas einwirken zu lassen und die sich verdichtenden rothen Flocken des Oxychlorids vor Zutritt feuchter Luft sorgfältigst zu schützen; dieses Oxychlorid schmilzt bei 199° und verflüchtigt sich bei einer nur sehr wenig höheren Temperatur (leichter als das gelbe Oxychlorid WO_2Cl, von welchem es defshalb bei gelindem Erwärmen in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure durch fractionirte Sublimation getrennt werden kann). Das Oxychlorid WO_2Cl bildet sich fast ausschliefslich, wenn man Chlor bei erhöhter Temperatur auf Wolframsäure ohne Beimengung von Kohle einwirken läfst; es bildet citrongelbe kleine dünne Tafeln, schmilzt bei 259°, und wirkt auf Wasser mit geringerer Heftigkeit ein als das vorhergehende Oxychlorid. — *Bromwolfram* WBr_3, durch Einwirkung von Bromdampf auf metallisches Wolfram bei Rothglühhitze dargestellt, wird hierbei in Form einer geschmolzenen Masse und sublimirter Nadeln von kastanienbrauner Farbe erhalten; es wird bei Einwir-

säure nur dann von constanter Zusammensetzung und das Atomgewicht des Wolframs durch Reduction dieser Säure nur dann richtig, wenn die Wolframsäure unter sorgfältigster Ausschliefsung aller reducirenden Einwirkungen dargestellt wurde. Das Ammoniaksalz, durch dessen Glühen sie bereitet wird, mufs grofse Krystalle, nicht dünne Prismen bilden, und ist in dünnen Schichten in einer flachen Schale zu glühen; es kann auch durch Chlor zersetzt und die ausgeschiedene Wolframsäure erst mit chlorhaltigem, dann mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden. Reine Wolframsäure ist von gleichförmig gelber, etwas in's Orange ziehender Farbe; solche, die grünliche Färbung zeigt, ist theilweise reducirt und kann nur, indem man sie zuerst wieder in wolframs. Salz überführt, zu reiner Wolframsäure umgewandelt werden. — (1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 346.

Wolfram und Verbindungen desselben.

kung feuchter Luft oberflächlich zu violettem Oxybromid $WOBr_2$, dann zu Wolframsäure; in Wasser wird es unter lebhaftem Zischen zu Wolframsäure. Jod wirkt auf Wolfram nur schwierig und oberflächlich ein. — *Braunes Wolframoxyd* WO_2 stellte auch Riche durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf Wolframsäure bei schwacher Glühhitze dar (1); er beobachtete, dafs dieses Oxyd gleich nach dem Erkalten der Luft dargeboten sich entzündet und zu Wolframsäure wird, während es nach 24stündigem Verweilen in einer Wasserstoffatmosphäre nun durch Einwirkung der Luft nicht mehr verändert wird. Auf nassem Wege bereitete Riche das Wolframoxyd WO_2 durch Behandlung eines in Wasser löslichen wolframs. Salzes mit Zink und Säure, wo die Wolframsäure zuerst zu blauem Oxyd, dann sofort zu WO_2 reducirt wird und letzteres als kastanienbraunes Pulver sich abscheidet, das nach dem Auswaschen mit heifsem luftfreiem Wasser in einem Wasserstoffstrom getrocknet wird. Im feuchten Zustand bläut sich dieses Oxyd bei Einwirkung der Luft; in Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich etwas schon in der Kälte, reichlicher in der Wärme zu rother Flüssigkeit, die bei Einwirkung der Luft sehr langsam blaues Oxyd absetzt. Salpetersäure und Chlor oxydiren es sehr leicht zu Wolframsäure. Es löst sich reichlich in concentrirter Kalilauge, doch unter Wasserstoffentwicklung und gleichzeitiger Bildung von Wolframsäure; in Ammoniakflüssigkeit ist es selbst bei dem Kochen unlöslich. Es reducirt Kupferoxyd in seinen Salzen zu Oxydul, Quecksilberchlorid zu Chlorür. — Ueber das *blaue Wolframoxyd* theilt Riche Nichts Neues von Erheblichkeit mit. Er bespricht die Beständigkeit des blauen Präparats, welches sich durch Einwirkung von Wasserstoff auf Wolframsäure erhalten läfst, und das mit Salpetersäure oder Königswasser gekocht werden kann ohne höher oxydirt zu werden; auf nassem Wege bereitetes blaues Oxyd wird im Gegentheil

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 305 f.

durch diese Säuren sogleich oxydirt. — Bei 250° reducirt der Wasserstoff die Wolframsäure zu blauem, bei dunkler Rothgluth zu braunem Oxyd.

Wolfram und Verbindungen derselben.

Bezüglich der Darstellung der *Wolframsäure* ist Riche der Ansicht, das reinste Präparat erhalte man durch Benetzen einer dünnen Schichte fein gepulverten Wolframminerals mit Königswasser, welches einen grofsen Ueberschufs an Salzsäure enthält, schwaches Erwärmen so dafs sich röthliche Dämpfe entwickeln, nochmalige Behandlung der hierbei zur Trockne gelangten Substanz mit Königswasser, Auswaschen des Products, Lösen des Rückstands, wenn das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, in verdünntem Ammoniak, Krystallisirenlassen des Ammoniaksalzes und Zersetzen des, durch Umkrystallisiren gereinigten Salzes durch Glühen oder, wenn das Wolframsäurehydrat dargestellt werden soll, durch Fällen mit Salpetersäure oder Salzsäure. Eine reichlichere Ausbeute an, aber von Natron nicht ganz frei zu erhaltender, Wolframsäure erhielt er durch Schmelzen eines Gemenges von 50 Th. Wolframmineral, 85 Th. wasserfreiem kohlens. Natron und 15 Th. salpeters. Natron in einem irdenen Tiegel, Ausgiefsen der geschmolzenen Masse, Ausziehen der gepulverten Masse mit lauem Wasser, Eingiefsen des heifsen Filtrats in Salzsäure, Beseitigen beigemengter Thonerde und Kieselsäure durch Behandeln des ausgewaschenen Niederschlages mit Ammoniak, und Wiederausfällen der Wolframsäure aus dem Filtrat. Die aus der Lösung der geschmolzenen Masse in der Hitze gefällte Wolframsäure setzt sich besser ab und geht weniger durch das Filter, als wenn die Fällung in der Kälte vorgenommen wurde; im letzteren Falle bildet sich auch ein lösliches Wolframsäurehydrat. Das aus einem wolframs. Salz in der Kälte gefällte Wolframsäurehydrat ist weifs, gallertartig, und hat lufttrocken die Zusammensetzung $WO_3, 2 HO$; das in der Hitze ausgefällte ist hingegen ein gelbes schweres Pulver, lufttrocken WO_3, HO; beide Hydrate geben bei Behandlung mit Basen iden-

Wolfram und Verbindungen desselben.

tische Salze. Ein lösliches Hydrat, Hydrat der Metawolframsäure W_2O_6, bildet sich hingegen bei Zusatz starker Säuren zu der Lösung eines metawolframs. Alkali's (erhalten durch Kochen einer Lösung von gewöhnlich-wolframs. Alkali mit unlöslichem Wolframsäurehydrat WO_3, 2 HO, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure nicht mehr getrübt wird, und Krystallisirenlassen); die Flüssigkeit bleibt klar, setzt aber bei dem Kochen und auch bei dem Concentriren im leeren Raum unlösliches Wolframsäurehydrat ab.

Von *wolframs. Salzen* hat Riche folgende untersucht. *Kalisalze* : Durch allmäliges Eintragen von 45 Th. gepulverter Wolframsäure in eine auf 60 bis 80° erwärmte 45-grädige Lösung von kohlens. Kali und Erkaltenlassen der siedend heifs filtrirten Flüssigkeit erhält man eine Ausscheidung nadelförmiger Krystalle, die manchmal zu gröfseren Krystallen verwachsen sind; das Salz, durch Umkrystallisiren von kohlens. Kali befreit, ist KO, WO_3 + HO, verwittert (wenn ganz frei von kohlens. Kali) nicht an der Luft, löst sich leicht in Wasser, namentlich in heifsem, nicht in Alkohol. Riche betrachtet es als möglich, dafs ein einfach-wolframs. Kali mit einem gröfseren Wassergehalt existire, konnte indessen ein solches nicht frei von kohlens. Kali erhalten. Zweifach-wolframs. Kali läfst sich erhalten durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Wolframsäure und einfach-wolframs. Kali's, oder durch Eintragen der ersteren Säure in eine heifse Lösung des letzteren Salzes, wo sogleich Auflösung eintritt und bei dem Erkalten der concentrirten Flüssigkeit verwachsene blätterige Krystalle des zweifach-sauren Salzes sich ausscheiden. Bei dem Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung des einfach-wolframs. Kali's scheidet sich ein schwer lösliches Salz KO, 2 WO_3 + 3 HO in perlmutterglänzenden Krystallen aus. — *Natronsalze* : Aus der Lösung von Wolframsäure in, bis fast zum Sieden erhitztem, concentrirtem wässerigem Aetznatron oder kohlens. Natron krystallisirt bei dem Er-

Wolfram und Verbindungen desselben.

kalten $NaO, WO_3 + 2 HO$; das einfach-saure Salz verbindet sich mit noch 1 Aeq. WO_3; aus seiner Lösung in Wasser fällt Kohlensäure ein unlösliches Salz. — *Ammoniaksalze*: Bezüglich dieser Salze bemerkt Riche, dafs frühere Untersuchungen insofern zu unrichtigen Resultaten führten, als die Salze bei erhöhter Temperatur getrocknet wurden und dann mit dem Wasser auch Ammoniak entweicht. Nach seiner Angabe krystallisirt aus einer ammoniakalischen Lösung von Wolframsäure, wenn das überschüssige Ammoniak verdunstet ist, stets vierfach-wolframs. Ammoniak, aber je nach der Krystallisationstemperatur mit verschiedenem Wassergehalt, bei gewöhnlicher Temperatur in glänzenden Blättchen $NH_4O, 3 HO, 4 WO_3 + 3 HO$, bei 40° bis 60° in nadelförmigen Krystallen $NH_4O, 3 HO, 4 WO_3 + 2 HO$ (100 Th. Wasser lösen bei 100° 10,4, bei gewöhnlicher Temperatur 3 Th. dieses Salzes); ein drittes Salz $NH_4O, 3 HO, 4 WO_3 + HO$ entsteht bei der Einwirkung von siedendem Wasser (oder wässerigem Ammoniak?) auf metawolframs. Ammoniak (vgl. S. 190).

Als einzige von der gewöhnlichen, die vorhergehenden Salze bildenden Wolframsäure verschiedene Modification betrachtet Riche die als *Metawolframsäure* bezeichnete, deren, zuerst von Margueritte (1) untersuchte Salze sich bilden durch Einwirkung von Wolframsäurehydrat $WO_3, 2 HO$ auf wolframs. Alkalien. Diese Salze sind im Allgemeinen krystallisirbar, aber in gelöstem Zustand wenig beständig; bei Einwirkung von kaltem Wasser wird allmälig, bei Siedehitze oder Anwesenheit stärkerer Säuren rascher, bei Zusatz von Alkalien sogleich Wolframsäure aus ihnen ausgeschieden und gewöhnlich-wolframs. Salz gebildet (die unter diesen Umständen ausgeschiedene Wolframsäure löst sich nur schwierig in Alkalien). Die metawolframs. Salze färben die Lackmustinctur weinroth, die gewöhnlich-wolframs. lassen sie blau erstere geben

(1) Ann. ch. phys. [3] XVII, 475; Berzelius' Jahresber. XXVII, 158.

Wolfram und Verbindungen desselben.

mit vielen Metallsalzen keine Niederschläge, während die letzteren damit Fällungen hervorbringen; in den einfach-wolframs. Salzen ist das Sauerstoffverhältnifs von Säure und Base wie 1 zu 3, in den metawolframs. mindestens wie 1 : 6, und Riche nimmt defshalb für die Metawolframsäure die Formel W_2O_6 an. Metawolframs. Kali, dargestellt durch Kochen von wässerigem einfach-wolframs. Kali mit einem gleichen Aequivalent Wolframsäure bis eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr durch Säuren getrübt wird, scheidet sich nach dem Abdampfen und Erkalten der Flüssigkeit in kleinen durchsichtigen prismatischen Krystallen aus, welche luftbeständig sind, in kaltem Wasser reichlich, in siedendem nach jedem Verhältnifs sich lösen, bei längerem Kochen der Lösung aber (viel rascher nach Zusatz einer Säure) unter Ausscheidung von Wolframsäure zersetzt werden. Metawolframs. Natron ist das von Margueritte als zweifach-wolframs. Natron bezeichnete und untersuchte Salz. Läfst man eine Lösung von wolframs. Ammoniak mit frischgefälltem Wolframsäurehydrat, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, kochen, so entsteht ein leichter lösliches Salz; in dem zu Syrupdicke eingedampften Filtrat bilden sich prismatische Krystalle $NH_4O, HO, 2W_2O_6 + 3HO$; bei dem Abdampfen der Mutterlauge von diesem Salze, oder wenn man während mehrerer Tage eine Lösung von gewöhnlich-wolframs. Ammoniak kocht, scheidet sich Wolframsäure aus, und bei dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisiren Reguläroctaëder (1), welchen nach Riche die Zusammensetzung $NH_4O, 3HO, 3W_2O_6 + 10HO$ zukommt (letzteres Salz läfst bei dem Kochen mit wässerigem Ammoniak das S. 189 erwähnte wolframs. Ammoniak $NH_4O, 3HO, 4WO_3 + HO$ sich ausscheiden).

Bezüglich Riche's Discussion der anderen Modificationen der Wolframsäure, welche Laurent (2) angenom-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 343. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 406; f. 1849, 271.

men hatte und deren Existenz Riche nicht als begründet betrachtet, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Molybdän; Verbindungen desselben.

C. W. Blomstrand (1) hat das Verhalten des Chlors zum Molybdän einer ausführlichen Untersuchung unterworfen.

Die kupferrothe unschmelzbare Chlorverbindung des Molybdäns läfst sich durch Ueberleiten des Dampfes von Molybdänchlorid $MoCl_2$ über erhitztes Molybdänmetall nicht leicht rein darstellen; sie läfst sich erhalten durch Einwirkung von Wasserstoff auf Molybdänchlorid, welches in einer Glasröhre mittelst einer darunter bewegten einfachen Weingeistlampe erwärmt wird. Die einfachste Darstellungsmethode beruht darauf, Chlorid in einer indifferenten Atmosphäre (z. B. von Kohlensäure) durch eine Röhre zu leiten, von welcher ein Theil sehr stark erhitzt ist; hinter diesem scheidet sich allmälig eine dicke Kruste von homogenem, oft deutlich krystallinischem Chlorür ab. Bezüglich der Eigenschaften der letzteren Verbindung hat Blomstrand dem von Berzelius Angegebenen Nichts Wesentliches hinzugefügt; er hebt hervor, dafs sie im Wasser unlöslich ist, aber dasselbe durch Suspendirtsein röthlich färben kann, ferner dafs sie äufserst schwer flüchtig ist und kaum ein wiederholtes Sublimiren zuläfst (das von Berzelius besprochene, durch Glühen im luftleeren Raume erhaltene dunkelgrüne und in Wasser lösliche Sublimat erhielt Blomstrand nicht und er hält es für möglich, dafs dasselbe Chlorid gewesen sei). Die Zusammensetzung dieser Verbindung war bisher = MoCl angenommen worden; nach Blomstrand's Bestimmungen des Chlorgehalts ist sie indessen Mo_2Cl_3. — Zur Darstellung des Molybdänchlorids $MoCl_2$ zieht Blomstrand die Einwirkung von Chlor auf Zweifach-Schwefelmolybdän bei erhöhter Temperatur, wo der gleichzeitig entstehende Chlorschwefel sich leicht entfernen läfst, den anderen Verfahrungsweisen

(1) J. pr. Chem. LXXI, 449.

Molybdänverbindungen.

vor, Chlor auf das (schwierig rein darzustellende) Molybdänmetall oder auf ein sehr stark erhitztes Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle einwirken zu lassen, da in den letzteren Fällen leicht Acichloride entstehen; er fand das Molybdänchlorid ziemlich schwer schmelzbar, und für es die Zusammensetzung $MoCl_2$ bestätigt. Als eine mit Molybdänchlorid gesättigte Chlorammoniumlösung über Schwefelsäure verdunstete, schieden sich zuerst braungefärbte Chlorammoniumkrystalle, aus der Mutterlauge aber zuletzt grüne Octaëder des Doppelsalzes $3 MoCl_2, NH_4Cl + 6 HO$ aus; diese zerfliefsen an feuchter Luft bald zu einer schwarzen, nach dem Verdünnen rostgelben Flüssigkeit, aus welcher Ammoniak gelbrothes Hydrat fällt.

Von sauerstoff- und chlorhaltigen Molybdänverbindungen hat Blomstrand folgende genauer untersucht. Ein grünes, leicht schmelzendes Acichlorid erhält man, wenn man Chlor über ein inniges Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle (oder auch über unvollständig reducirtes, noch Sauerstoff enthaltendes Molybdän) bei der mäfsigen Hitze einer einfachen Spirituslampe leitet, das zuerst sich bildende voluminöse amorphe Acichlorid beseitigt, und, wenn der Dampf bei etwas stärkerem Erhitzen dauernd eine blutrothe Farbe angenommen hat, das nun sich bildende Sublimat besonders aufsammelt. Es ist undeutlich krystallinisch, in Form dunkelgrüner verworrener Büschel oder, wenn bei stärkerer Hitze gebildet, lichtgrüner metallglänzender Schuppen; es schmilzt und verdampft schon unter 100° (sein Dampf ist dunkel-rothbraun); durch Wasser (auch durch feuchte Luft) wird es zu Chlorwasserstoff und blauem Oxyd zersetzt. Nach dieser Zersetzung und den Resultaten der Analyse betrachtet Blomstrand diese Verbindung als $2 (MoCl_2, 2 MoCl_3) + MoO_2, 2 MoO_3$, bemerkt indessen auch, dafs die analytischen Resultate mit der einfacheren Formel $2 MoCl_3 + MoO_3$ nahe übereinstimmen. — Ein braunes, leicht schmelzbares Acichlorid entsteht namentlich bei Einwirkung von Chlor auf mit

Molybdänverbindungen.

Kohle gemengtes Molybdänsesquioxyd (aus der Säure durch Reduction mit Wasserstoff bei anhaltender Glühhitze oder auf nassem Wege mittelst Zink erhalten); auch hier wird das später sich bildende farbige Product besonders aufgefangen und durch fractionirte Sublimation in Wasserstoffgas möglichst gereinigt. Dieses Acichlorid zeigt, wenn sehr langsam sublimirt, grofse braune oder dunkelschwarzbraune Krystalle; es zerfliefst an feuchter Luft zu blauer Flüssigkeit; Blomstrand giebt ihm die Formel $MoCl_2$, $MoCl_3 + MoO_2$, MoO_3. — Ein violettes, ohne Schmelzung schwer flüchtiges Acichlorid $MoCl_3 + MoO_3$ bildet sich gleichfalls, doch nur manchmal und in geringer Menge, bei Einwirkung des Chlors auf das mit Kohle gemengte Molybdänoxyd bei mäfsiger Hitze; nach dem Entfernen des zuerst entstehenden Sublimats begleitet es das später auftretende grüne Acichlorid und kann von diesem und anderen etwa vorhandenen Verbindungen durch seine Schwerflüchtigkeit getrennt werden. Es ist ausgezeichnet krystallinisch; die prismatischen Krystalle sind dunkelviolett, im durchscheinenden Lichte rubinroth; Wasser löst es anfangs unter schwacher Wärmeentwickelung und dann scheidet sich ein weifser Niederschlag ab, welcher sich in noch mehr Wasser auflöst. — Das bereits bekannte weifsgelbe, ohne Schmelzung leichtflüchtige Acichlorid $MoCl_3 + 2\,MoO_3$ beobachtete Blomstrand in zwei verschiedenen Zuständen. Im amorphen Zustande kann diese Verbindung jedesmal entstehen, wenn eine andere Chlorverbindung des Molybdäns bei Gegenwart von Sauerstoff erhitzt wird, in feuchter Luft zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur; am besten wird sie direct dargestellt durch Ueberleiten von Chlor über erhitztes Molybdänoxyd MoO_2. Die Entstehung der krystallinischen Verbindung scheint an die Gegenwart des im Vorhergehenden besprochenen braunen Acichlorids geknüpft zu sein; dieselbe bildet sich nämlich beim wiederholten Sublimiren dieses Acichlorids, wenn die Luft nicht ganz ausgeschlossen ist, ferner wenn das Aci-

Molybdänverbindungen.

chlorid zugleich mit der amorphen Verbindung aus dem sauerstoffhaltigen Materiale unmittelbar hervorgebracht wird, und endlich durch Sublimiren eines Gemenges von braunem Acichlorid und der amorphen Verbindung; die in letzterer Art entstandenen Krystalle sind dicker, kaum durchscheinend und honiggelb, die auf die anderen Arten entstandenen sind fast quadratische dünne durchscheinende Tafeln von blafsröthlicher Farbe.

Wöhler's Untersuchungen über stickstoffhaltige Wolframverbindungen (1) hatten es wahrscheinlich gemacht, dafs solche Verbindungen auch von dem dem Wolfram so analogen Molybdän gebildet werden. Mit der Untersuchung solcher Molybdänverbindungen haben sich Tuttle und Uhrlaub beschäftigt.

Tuttle (2) erhielt durch Ueberleiten von Ammoniakgas über fast glühende Molybdänsäure eine theils dunkelpurpurfarbene, theils schwarze Masse, die bei dem Schmelzen mit Kalihydrat (nicht bei dem Uebergiefsen mit Kalilauge) viel Ammoniak entwickelte, bei dem Glühen in trockenem Wasserstoffgas Ammoniak und zugleich etwas Wasser gab und 92,9 pC. Molybdän ergab. Bei wiederholten Versuchen, namentlich wenn die Einwirkungstemperatur wechselte, wurden indessen nicht constante Resultate erhalten; eben so wenig durch Erhitzen von molybdäns. Ammoniak in Ammoniakgas. Molybdänsäure wird bei starker Rothglühhitze durch Ammoniakgas zu Metall reducirt, das, wie das Wolfram, das Ammoniak sehr leicht zu Stickgas und Wasserstoffgas zerlegt. Der bisher für Molybdänoxyd gehaltene, durch Schmelzen eines Gemenges von molybdäns. Ammoniak und Chlorammonium unter einer Chlornatriumdecke dargestellte Körper enthält auch eine Stickstoffverbindung; die schwarze Masse gab nach abwechselndem Behandeln mit Wasser,

(1) Jahresber. f. 1850, 308 ff. — (2) Ann. Ch. Pharm. CI, 285; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 507; Chem. Centr. 1857, 480.

Molybdänverbindungen.

verdünnter Kalilauge und Salzsäure, Auswaschen und Trocknen ein bläulich-schwarzes Pulver, das bei dem Schmelzen mit Kalihydrat viel Ammoniak entwickelte. Als Chlormolybdän $MoCl_2$ in trockenem Ammoniakgas eben bis zur Verflüchtigung des sich bildenden Chlorammoniums erhitzt wurde, blieb eine schwarze zusammengesinterte Masse, die mit Kalihydrat geschmolzen (nicht bei dem Behandeln mit Kalilauge) viel Ammoniak entwickelte, von Salzsäure nicht verändert, von Salpetersäure sogleich zu Molybdänsäure umgewandelt wurde, von unterchlorigs. Natron unter Stickgasentwickelung gelöst wurde, an der Luft erhitzt zu Molybdänsäure verglimmte, in einer Röhre zum Glühen erhitzt Ammoniak entwickelte; der Metallgehalt dieser Substanz (82,8 pC.) sprach dafür, dafs sie der auf gleiche Weise entstehenden Wolframverbindung $W_2N + WNH_2$ analog zusammengesetzt sei.

Uhrlaub (1) erhielt Verbindungen von Stickstoffmolybdän mit Molybdänamid (*Molybdännitretamide*) durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf (durch Erhitzen des Metalls in reinem Chlorgas dargestelltes) Molybdänchlorid. Die Einwirkung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, so dafs theilweises Schmelzen der Masse und Verflüchtigung von Chlorammonium eintrat; bei nachherigem schwachem Erwärmen wurde das Product dickflüssig und durch das Entweichen von Chlorammoniumdämpfen blasig, und bald erstarrte es zu einer schwarzen blasigen Masse (an kälteren Stellen setzten sich sternförmig gruppirte bräunliche Krystalle ab, die sich bei dem Erhitzen zu diesem schwarzen Körper und Chlorammonium zerlegten). Die schwarze Masse, nach dem Pulvern durch rasches Auswaschen mit Wasser von Chlorammonium befreit und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, entwickelte bei schwachem Glühen an der Luft Ammoniak; bei stärkerer

(1) Pogg. Ann. CI, 605; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 141.

Molybdänverbindungen.

Hitze erglühte sie und begann Umwandlung zu Molybdänsäure; mit Kalihydrat geschmolzen entwickelte sie viel Ammoniak, in Sauerstoff verbrannte sie lebhaft unter Bildung von etwas Wasser, bei dem Glühen in Wasserstoffgas wurde Ammoniak entwickelt. Die Zusammensetzung dieser, nicht stets erhaltenen Verbindung entsprach der Formel $4MoN + MoNH_2$. Eine derselben im Aeufseren und in dem Verhalten ähnliche Verbindung von der Zusammensetzung $4Mo_2N + MoNH_2$ wurde erhalten durch Behandeln von Molybdänchlorid mit Ammoniakgas in der oben angegebenen Weise und Erhitzen, zuletzt bis zum schwachen Glühen. Als Molybdänchlorid in einer Röhre allmälig bis zum Glühen der letzteren in einem Strome von Ammoniakgas erhitzt wurde, erhielt Uhrlaub (nicht immer) eine Verbindung Mo_3N, deren Farbe mehr ins Graue zog als die der vorhergehenden Verbindungen, deren Verhalten indessen keine wesentlichen Verschiedenheiten ergab; bei anderen Versuchen wurden nach diesem Verfahren Substanzen erhalten, die Uhrlaub als Gemenge von Mo_3N und Mo_2N betrachtet. Alle vorhergehenden Verbindungen werden bei Weifsglühhitze durch Ammoniak zu Metall reducirt. Uhrlaub läfst es übrigens dahin gestellt sein, ob in den beiden ersten das Stickstoffmolybdän mit dem Molybdänamid in wahrer chemischer Verbindung enthalten sei. — Molybdänchlorür giebt bei Behandlung mit Ammoniakgas dieselben Verbindungen, zugleich auch, wie Uhrlaub vorläufig ankündigt, eine vielleicht auch aus Molybdänchlorid darstellbare Verbindung, die eine den Platinbasen analoge Zusammensetzung habe. — Bei der, schon bei geringer Erwärmung stattfindenden Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänsäure geht keine einfache Zersetzung vor sich, sondern es bildet sich zunächst Molybdänamid und saures molybdäns. Molybdänoxyd, welche letztere Verbindung durch stärkeres Erhitzen allmälig in jene übergeführt werden kann; doch tritt hierbei eine theilweise Zersetzung des Molybdänamids $MoNH_2$ zu Stickstoffmolybdän MoN und

Wasserstoff ein, und man erhält wechselnd zusammengesetzte Gemenge als Pseudomorphosen der ursprünglich angewendeten Molybdänsäurekrystalle. Ist alle Molybdänsäure in MoO_2, MoN und $MoNH_2$ übergeführt, so beginnt das Ammoniak auf Molybdänoxyd einzuwirken, namentlich bei gesteigerter Temperatur, wo aber zugleich MoN zu Stickstoff und Mo_2N zersetzt wird, welche letztere Verbindung mit MoO_2, MoN und $MoNH_2$ in sehr wechselnd zusammengesetzten Gemengen erhalten wird. In höheren Temperaturen vermindert sich der Oxydgehalt und aus Mo_2N bildet sich unter Austreten von Stickstoff auch Mo_3N, welches, nachdem es mit jenen Verbindungen Gemenge von der verschiedensten Zusammensetzung gebildet hat, zuletzt bei Weifsglühhitze zu Metall reducirt wird. — Auch Uhrlaub fand, dafs der durch Glühen von molybdäns. Natron mit Chlorammonium erhaltene dunkelbraune, bisher als Molybdänoxyd betrachtete Körper, und ebenso die beim Glühen von molybdäns. Kali oder Ammoniak mit Chlorammonium resultirenden Substanzen Stickstoff und etwas Wasserstoff enthalten, und dafs auch das nach Berlin's (1) Angabe durch Schmelzen des Doppelsalzes von 2f.- und 3f.-molybdäns. Ammoniak mit Molybdänsäure dargestellte molybdäns. Molybdänoxyd nicht frei von Stickstoff ist.

Molybdänverbindungen.

Chrom.

Fremy (2) stellte reducirtes Chrom dar, indem er Natrium in Dampfform durch einen Wasserstoffstrom zu rothglühendem, in einem Porcellanschiffchen befindlichem Chromchlorid führte, und von dem krystallinisch ausgeschiedenen Chrom das Chlornatrium durch Auswaschen entfernte. Die so erhaltenen Chromkrystalle sind sehr glänzend, nach Senarmont's Bestimmung dem regulären Systeme angehörend, sehr hart, der Einwirkung der stärk-

(1) Jahresber. f. 1850, 309. — (2) Compt. rend. XLIV, 632; Instit. 1857, 102; J. pharm. [3] XXXI, 321; J. pr. Chem. LXXI, 79; Ann. Ch. Pharm. CII, 331; Chem. Centr. 1857, 463.

Chrom. sten Säuren und selbst des Königswassers widerstehend. Mehrere Legirungen des Chroms mit anderen Metallen haben die Härte des ersteren und seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. Eine Legirung von Chrom und Eisen liefs sich erhalten durch Reduction des Chromeisensteins mittelst Kohle und auch durch Einwirkung von Eisen auf reines Chromoxyd im Gebläsefeuer; diese Legirung krystallisirt manchmal in langen Nadeln; sie gleicht dem Gufseisen und ritzt selbst gehärteten Stahl. — Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften, namentlich im Verhalten gegen Säuren, des auf diese Art reducirten Chroms und des durch Reduction von Chromoxyd mittelst einer unzureichenden Menge von Kohle im Kalktiegel dargestellten (1) hat H. Sainte-Claire Deville (2) hervorgehoben, und dafs die letztere Art der Reduction im Allgemeinen gröfsere Sicherheit, was die Vermeidung von Verunreinigungen betrifft, darbiete, während die Anwendung von Natrium zur Reduction nur insofern Vortheile habe, als dann das reducirte Metall krystallinisch erhalten wird (vgl. bei Mangan S. 203 f.).

N. Berlin (3) hat Bemerkungen über einige der bisherigen Bestimmungen des Atomgewichts des Chroms veröffentlicht, speciell darüber, dafs Lefort's Versuche (4) richtig berechnet (Ba = 68,4 gesetzt) dieses Atomgewicht = 26,4 ergeben.

Chromoxyd. Grünes Chromoxyd ist nach Fremy (5) im Gebläsefeuer schmelzbar und bildet dann eine schwarze krystallinische Masse von allen Eigenschaften des nach Wöhler's Verfahren dargestellten krystallinischen Chromoxyds; es ritzt Quarz und gehärteten Stahl.

Nach C. W. Vincent (6) ist Chromoxydhydrat unlöslich in Ammoniak, und die rothe Färbung, welche bei

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 317. — (2) In der S. 203 angef. Abhandl. — (3) J. pr. Chem. LXXI, 191; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 704. — (4) Jahresber. f. 1850, 309. — (5) In der S. 197 angef. Abhandl. — (6) Phil. Mag. [4] XIII, 191.

Mischung eines Chromoxydsalzes mit überschüssigem Ammoniak die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit annimmt, beruhe auf der Lösung eines Doppelsalzes. Zur Hervorbringung eines solchen Doppelsalzes empfiehlt er, eine mit etwas Salzsäure angesäuerte Lösung von Chromchlorid mäfsig erwärmter concentrirter Ammoniakflüssigkeit tropfenweise zuzusetzen, wo sich ein grüner Niederschlag bildet, welcher bei längerem Stehen allmälig blau wird und sich dann bei Zusatz von Salzsäure leicht zu einer carmoisinrothen Flüssigkeit auflöst. Bei Anwendung anderer Salze des Chromoxyds und ihrer Säuren werden analoge rothe Verbindungen gebildet, die sich aber auch nicht im festen Zustande darstellen liefsen.

Chromoxyd.

Senarmont fand, wie Rammelsberg (1) mittheilt, dafs das *einfach-chroms. Kali* aus einer kohlens. Natron enthaltenden Auflösung manchmal in sechsseitigen optisch einaxigen Tafeln krystallisirt.

Chromsäure.

Wöhler (2) fand einen Vanadiumgehalt in käuflichem Gelbbleierz (einem sandförmigen Pulver) von Bleiberg in Kärnthen; es bleibt unentschieden, ob die Vanadinsäure ein nur zufälliger Bestandtheil dieses Gelbbleierzes ist oder ob mit letzterem auch vanadins. Bleioxyd als selbstständiges Mineral vorkommt.

Vanadium.

L. Kessler (3) empfieht zur Darstellung des Uranoxyds aus der Pechblende und zur Beseitigung der anderen darin enthaltenen Metalle, die Pechblende in Salpetersäure zu lösen, in die mit Wasser verdünnte, auf 30° erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff zu leiten, in der vom Schwefelarsen, Schwefelkupfer und Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit das Eisen wieder mittelst Chlor oder Salpetersäure höher zu oxydiren, Weinsäure zuzusetzen, mit Ammoniak zu neutralisiren, nach Zusatz von zweifach-kohlens. Natron

Uran; Verbindungen desselben.

(1) In der S. 5 angef. Schrift, 91. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 383; J. pr. Chem. LXXI, 447. — (3) J. pharm. [3] XXXI, 182; Compt. rend. XLVI, 530.

Uran; Verbindungen desselben.

wiederum rasch Schwefelwasserstoff zugleich mit Kohlensäure einzuleiten, den Schwefelzink, Schwefeleisen, Schwefelnickel und manchmal Schwefelkobalt enthaltenden Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von zweifach-kohlens. Natron, die mit Kohlensäure gesättigt und mit Schwefelwasserstoff versetzt ist, auszuwaschen, die Flüssigkeit einzudampfen und aus dem gerösteten Rückstand das Uranoxyd zu gewinnen.

Nach R. Arendt und W. Knop (1) ist zur Darstellung von alkalifreiem Uranoxyd aus kohlens. Uranoxyd-Kali oder kohlens. Uranoxyd-Natron mehrmals wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak nothwendig; sie finden es zweckmäfsig, den voluminösen Niederschlag erst zu trocknen, und dann nach dem Zerreiben auszuwaschen. Zur Reinigung von eisenhaltigem Uranoxyd empfehlen sie, die Lösung desselben mit Ammoniak bis zur vollständigen Ausfällung des Urans und Eisens zu versetzen, den Niederschlag in Essigsäure zu lösen, dann wieder etwas kohlens. Ammoniak hinzuzusetzen bis so eben ein Niederschlag zu entstehen anfängt, und hinreichend lang zu kochen; alles Eisen (bei etwa vorhandener Thonerde auch diese) scheidet sich aus. — Uranchlorid, durch Auflösen von kohlens. Uranoxyd-Ammoniak oder dem durch Aetzammoniak gefällten Niederschlag erhalten, wird durch Schwefelwasserstoff nur äufserst schwierig und unvollständig zu Chlorür reducirt. Arendt und Knop empfehlen zur Darstellung von Uranchlorürlösung, kohlens. Uranoxyd-Ammoniak in doppelt so viel Salzsäure, als zur Lösung erforderlich ist, aufzulösen, wenige Tropfen Platinchloridlösung und dann Kupferdrehspäne im Ueberschufs zuzusetzen, zum Sieden zu erhitzen bis eine Probe der Flüssigkeit in Wasser gegossen Kupferchlorür ausscheidet, die grüne Lösung zu verdünnen, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Kupferchlorür abzufiltriren, aus dem Filtrat

(1) Chem. Centr. 1857, 162; J. pr. Chem. LXXI, 68.

das noch darin enthaltene Kupfer durch Schwefelwasserstoff auszufällen, dann die Flüssigkeit rasch einzukochen. Die (Chlorammonium enthaltende) Lösung scheidet tropfenweise zu siedendem Wasser gesetzt schwarzes Uranoxydul aus; sie hält sich, wenn ganz frei von Eisen, auch bei Zutritt von Luft lange unverändert; sie ist als Reductionsmittel vielfach anwendbar.

Mangan.

Fremy (1) hat mitgetheilt, dafs er das Mangan in derselben Weise wie das Chrom (vgl. S. 197) reducirt hat; von den Eigenschaften des so gewonnenen Metalls hat er nur angegeben, dafs es bei dieser Reductionsmethode krystallinisch erhalten wird.

C. Brunner (2) hat das Mangan in entsprechender Weise wie das Aluminium (3) aus seiner Fluorverbindung durch Natrium reducirt. Er bringt 2 Th. Fluormangan (4)

(1) In der S. 197 angef. Abhandl. — (2) Aus d. Mittheil. d. naturf. Gesellsch. in Bern in Pogg. Ann. CI, 264; Dingl. pol. J. CXLIV, 184; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 408; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLIV, 680; Instit. 1857, 101; J. pr. Chem. LXXI, 77; Ann. Ch. Pharm. CII, 330. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 338. — (4) Zur Darstellung von reinem schwefels. Manganoxydul werden nach Brunner 100 Th. fein gepulverter Braunstein mit 40 Schwefel und 10 Holzkohlenpulver in einem irdenen Tiegel etwa 2 Stunden lang mäfsig geglüht, die zerriebene Masse mit etwas verdünnter Schwefelsäure in der Wärme behandelt bis eine neue Menge Säure nicht mehr Schwefelwasserstoff entwickelt, die breiartige Masse mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und dabei zur Oxydation des Eisens etwas Salpetersäure oder chlors. Kali zugesetzt, die erhaltene gelbe Salzmasse schwach geglüht, dann mit Wasser behandelt, die von basischem Eisenoxydsalz und etwas Kieselsäure getrennte Flüssigkeit durch mehrtägiges Zusammenstehenlassen mit etwas gepulvertem kohlens. Kalk vollends von Eisen befreit, und die filtrirte Flüssigkeit, nach Beseitigung des bei dem Concentriren sich abscheidenden schwefels. Kalks, zur Krystallisation gebracht. Das durch Kochen der Lösung des schwefels. Manganoxyduls mit etwas überschüssigem kohlens. Natron erhaltene und ausgewaschene kohlens. Manganoxydul wird zur Darstellung von Fluormangan in wässerige Flufssäure, die stets etwas überschüssig bleiben mufs, eingetragen, die Flüssigkeit von dem blafsröthlichen Fluormangan abgegossen und letzteres bei 100° vollständig getrocknet.

Mangan. und 1 Th. Natrium in abwechselnden dünnen Schichten in einen hessischen Schmelztiegel, bedeckt das gut zusammengedrückte Gemenge mit Chlornatrium und bringt darüber noch eine Schichte Flufsspathstückchen (zur Verhinderung des Herausspritzens), erhitzt den mit seinem Deckel verschlossenen Tiegel in einem Gebläseofen zuerst gelinde, und wenn die am Zischen wahrnehmbare Einwirkung stattgefunden bis zum Hellrothglühen, schliefst nach viertelstündigem Erhitzen alle Oeffnungen des Ofens und läfst erkalten. Das Mangan (doch nur etwas über die Hälfte der theoretisch möglichen Menge) findet sich nach hinlänglich starkem Erhitzen zu Einer Masse zusammengeschmolzen am Boden des Tiegels; ist es nicht zusammengeflossen, so wird es nochmals unter einer Decke von Chlornatrium oder Chlorkalium, das mit $^1/_{10}$ Salpeter gemengt ist, geschmolzen (Borax greift es beim Erhitzen stark an). Das so erhaltene geschmolzene Mangan hat die Farbe des Gufseisens, ist sehr spröde, so hart dafs es gehärteten Stahl ritzt und Glas wie ein Diamant schneidet, einer hohen Politur fähig, verändert sich auch an feuchter Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, läuft auf Platinblech erhitzt wie Stahl an und überzieht sich dann mit einer braunen Oxydschichte. Es zeigte das spec. Gew. 7,138 bis 7,206; es ist nicht magnetisch. Mit Wasser in Berührung wird es in der Kälte langsam, bei dem Kochen rascher oxydirt, unter kaum merklicher Wasserstoffentwicklung. In concentrirter Schwefelsäure entwickelt es in der Kälte nur wenig Wasserstoffgas, beim Erhitzen löst es sich unter Entwicklung schwefliger Säure; in verdünnter Schwefelsäure löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf; auch in Salpetersäure, in selbst stark verdünnter Salzsäure und in Essigsäure löst es sich leicht.

Brunner bemerkt noch, dafs die Reduction des Mangans auch mit Anwendung einer durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Chlormangan und fein geriebenen Flufsspaths erhaltenen Masse gelingt; diese wird zerstofsen und kann

Mangan.

direct in der oben angegebenen Weise durch Natrium reducirt werden. Später (1) hat er noch folgendes Verfahren angegeben. Reines Chlormangan wird gleich nach dem Schmelzen (allzustarkes Erhitzen ist zu vermeiden) gröblich gepulvert, durch Schütteln in einer Flasche mit dem gleichen Gewicht gepulverten Flufsspaths gemengt, in kleine verschliefsbare Gläser zu je etwa 15 Grm. vertheilt, jeder solchen Portion etwa 3 Grm. in kleine Stückchen zerschnittenes und von Steinöl befreites Natrium zugesetzt, in einen zu gelindem Glühen erhitzten hessischen Tiegel eine solche Portion nach der anderen eingetragen und der Tiegel jedesmal bis zur Vollendung der eintretenden Einwirkung bedeckt, dann der Tiegel, nachdem der Inhalt desselben noch mit geschmolzenem und gröblich zerstofsenem Kochsalz überdeckt, während 10 Minuten zum mäfsigen Weifsglühen erhitzt; nach langsamem Erkalten des Tiegels findet man an dem Boden desselben das Mangan als gut geflossenen Regulus. Brunner erhielt auf 100 Th. angewendeten Natriums höchstens 65 Th. Mangan. Um kleinere Stücke Mangan zu vereinigen oder unvollkommen reducirte Proben umzuarbeiten (Umschmelzen des Metalls sei immer rathsam), mengt Brunner das im Stahlmörser gröblich gepulverte Mangan mit dem doppelten Volum wasserfreien Chlornatriums und setzt das Gemenge in einem irdenen Tiegel während 10 Minuten der Weifsglühhitze aus.

H. Sainte-Claire Deville (2) hat die Verschiedenheiten in den Eigenschaften besprochen, welche das von Brunner dargestellte Mangan im Vergleich zu dem durch Reduction von Manganoxydoxydul mit einer unzureichenden Menge Kohle im Kalktiegel erhaltenen (3) zeigt. Er ist der Ansicht, dafs bei der Reduction mittelst Natrium durch den Kohlegehalt des letzteren, das in ihm enthaltene

(1) Dingl. pol. J. CXLVI, 44; Chem. Centr. 1857, 817. — (2) Compt. rend. XLIV, 673; J. pr. Chem. LXXI, 289; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CII, 382. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 317.

Mangan. Steinöl und das aus kieselsäurehaltigen Materialien reducirt werdende Silicium Verunreinigungen in das Mangan gebracht werden können, und er betrachtet es als hierauf beruhend, dafs Brunner's Mangan weniger strengflüssig ist und das Wasser weniger leicht zersetzt, als das was Deville dargestellt hatte.

Brunner (1) wurde auf den Siliciumgehalt des von ihm dargestellten Mangans durch Wöhler aufmerksam gemacht, welcher fand, dafs solches Mangan bei dem Lösen in Salzsäure eine nicht unbedeutende Menge von Siliciumoxydhydrat (vgl. S. 169 ff.) hinterliefs. Brunner fand diesen Rückstand bei 12 Proben Mangan von verschiedenen Darstellungen zwischen 1,6 bis 6,8 pC. von dem Gewicht des angewendeten Mangans wechselnd, und, in Uebereinstimmung mit Wöhler's Beobachtungen, dafs die Auflösung des Mangans bei gröfserem Siliciumgehalt durch die Ausscheidung des das Metall einhüllenden Siliciumoxyds verlangsamt wird. Eine Vergröfserung des Siliciumgehalts des Mangans bewirkte Brunner sowohl durch Zusatz von etwas Fluorsiliciumkalium bei der Reduction als auch durch Zusatz von Kieselsäure bei dem Umschmelzen des Metalls mit Chlornatrium; er erhielt so ein bis zu 9,86 pC. Silicium enthaltendes Mangan. Die Verminderung des Siliciumgehalts gelang am besten durch Mengen des im Stahlmörser gröblich gepulverten Metalls mit dem doppelten Gewichte wasserfreien Chlornatriums, welchem 1 pC. chlors. Kali zugesetzt worden, und Schmelzen bei nicht länger, als eben nöthig, dauernder Weifsglühhitze. Auf diese Art, wo das Silicium oxydirt wird und in die Salzschlacke eingeht, läfst sich der Siliciumgehalt auf 0,1 pC. oder vielleicht noch weniger verringern. Brunner fand indessen nicht, dafs Farbe, Schmelzbarkeit, Härte und Glanz des Mangans bei wechselndem Siliciumgehalt abgeändert würden.

(1) Aus d. Mittheil. d. naturf. Gesellsch. zu Bern, Dec. 1857, in Pogg. Ann. CIII, 139; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 161.

Wir fügen hier gleich die (1858 veröffentlichten) Resultate hinzu, welche Wöhler (1) bei Versuchen zur Darstellung eines an Silicium reichen Mangans erhielt. Als ein Gemenge von ungefähr gleichen Theilen Fluormangan, Wasserglas, Kryolith und Natrium, in einen hessischen Tiegel eingedrückt und mit einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium überdeckt, erhitzt und nach erfolgter Reaction hoher Temperatur ausgesetzt wurde, resultirte ein wohl geflossener, harter und spröder, 11,7 pC. Silicium enthaltender Regulus, im Bruche mit Anzeigen von blätterig-krystallinischem Gefüge, jedoch ohne sichtbar ausgeschiedenes freies Silicium; bei der Behandlung desselben mit Salzsäure wurde die Einwirkung durch sich ausscheidendes (sehr dichtes, jedoch nicht krystallinisches) Siliciumoxyd erschwert; das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas enthielt Siliciumwasserstoff beigemengt und setzte bei dem Durchleiten durch eine glühende Glasröhre amorphes Silicium ab; durch Flufssäure wurde die metallische Masse unter heftiger Entwickelung von übelriechendem Wasserstoffgas vollständig gelöst. Ein Gemenge von geschmolzenem Chlormangannatrium, Flufsspath, Wasserglas und Natrium ergab einen wohlgeflossenen, sehr spröden, in einigen Blasenräumen mit stahlfarbenen prismatischen Krystallen ausgekleideten Regulus mit 13 pC. Silicium; ein Gemenge von geschmolzenem Manganchlorür, Flufsspath, Fluorsiliciumkalium und Natrium einen (etwas rascher abgekühlten) fast silberweifsen, sehr spröden, 6,5 pC. Silicium enthaltenden Regulus von muschligem, stark glänzendem Bruch; ein Gemenge von Chlormangan, Natrium, feinem Quarzsand und Kryolith (letztere beide im Verhältnifs 22 : 26 Th.) einen 11,4 pC. Silicium enthaltenden Regulus mit Andeutungen von blätterigem Gefüge und in's Speisgelbe ziehender Farbe. Versuche, wobei ein Gemenge von Chlormangannatrium, Fluorsiliciumkalium und

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 54; Chem. Centr. 1858, 266.

Mangan.

Natrium ohne Zusatz von Flufsspath stärkerem und anhaltenderem Feuer ausgesetzt wurden, ergaben keine Spur reducirten Metalls. — Wöhler ist geneigt, den wenn auch kleinen Gehalt an Silicium in dem nach Brunner's Verfahren dargestellten Mangan als die Ursache der Verschiedenheiten zu betrachten, welche dieses im Vergleich zu dem aus dem Oxyd durch Kohle reducirten Metalle zeigt.

C. v. Hauer (1) bestimmte das Atomgewicht des Mangans durch die Ermittelung, wieviel Schwefelmangan aus, mit grofser Sorgfalt dargestelltem und durch Trocknen bei 300° wasserfrei gemachtem schwefels. Manganoxydul bei der Reduction durch Schwefelwasserstoff (zuletzt bei starker Rothglühhitze) entsteht; neun Versuche ergaben ihm Mn = 27,409 bis 27,579, im Mittel = 27,491. Zwei Versuche, bei welchen Manganoxydul (durch Reduction des Hyperoxyds mittelst Wasserstoff erhalten) durch Glühen an der Luft zu Oxydoxydul umgewandelt wurde, gaben Mn = 27,486 und 27,527; Hauer betrachtet diese Versuche als weniger zuverlässig, da hier die Gewichtsveränderungen geringer sind (das Oxydoxydul mufs, da es hygroscopisch ist, mit besonderer Sorgfalt gewogen werden). — Dumas fand durch Reduction von Manganhyperoxyd zu Oxydul Mn = 26; vgl. S. 32.

Manganverbindungen.

Die von Forchhammer gemachte Beobachtung, dafs kohlens. Manganoxydul bei dem Erhitzen unter Luftzutritt Manganhyperoxyd bildet, ist bereits zur Regeneration von Hyperoxyd aus den Rückständen von der Chlorbereitung verwerthet worden (2). W. Reifsig (3) hat untersucht, unter welchen Umständen eine möglichst grofse Ausbeute an Hyperoxyd erzielt wird. Setzt man reines kohlens.

(1) Wien. Acad. Ber. XXV, 124; J. pr. Chem. LXXII, 352; Chem. Centr. 1857, 881; Chem. Gaz. 1858, 41. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 792. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIII, 27; Dingl. pol. J. CXLV, 439; J. pr. Chem. LXXII, 333; Chem. Centr. 1857, 333.

Manganverbindungen.

Manganoxydul höheren Temperaturen aus und läfst diese allmälig bis zu 300° steigen, so bildet sich eine um so gröfsere Menge Hyperoxyd, je höher die Temperatur war. Bei dreistündigem Erhitzen auf 300° entweicht sämmtliche Kohlensäure und eine Verbindung $Mn_3O_5 = 2 MnO_2 + MnO$ wird gebildet. Bei noch stärkerem Erhitzen tritt wieder Sauerstoff aus, und bei schwacher Rothglühhitze entsteht die Verbindung Mn_3O_4. Längere Dauer des Erhitzens, ebenso lockere Beschaffenheit des kohlens. Manganoxyduls begünstigt die Bildung von Hyperoxyd.

Für das wasserhaltige *Manganchlorür* hatte Schabus (1) eine andere Krystallform gefunden, als Rammelsberg und Marignac (2). Der Letztere (3) hat die Krystallisation von reinem Manganchlorür unter mehrfach abgeänderten Umständen vor sich gehen lassen, ohne indessen solche Krystalle, wie sie Schabus beschrieben, zu erhalten. Marignac hat indessen hierbei gefunden, dafs das Manganchlorür $MnCl + 4 HO$ dimorph ist. In einer durch Eindampfen in der Hitze übersättigten Lösung bilden sich, wenn man letztere mit Fliefspapier bedeckt in einer Temperatur von 0 bis 6° stehen läfst, manchmal langsam wachsende klare Krystalle (meistens erstarrt die Lösung zu einer aus der schwerer löslichen gewöhnlichen Modification bestehenden Krystallmasse), die an der Luft bald durch ihre ganze Masse hindurch undurchsichtig werden. Diese letzteren Krystalle sind mit denen des Eisenchlorürs $FeCl + 4 HO$ (4) isomorph; sie sind monoklinometrisch, zeigen die Flächen $0 P . + P . - P . (^1/_2 P \infty)$ und die Neigungen $+ P : + P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 86°0′, $- P : - P$ daselbst = 105°36′, $+ P : - P$

(1) Jahresber. f. 1854, 353. — (2) Jahresber. f. 1855, 381. — (3) In der S. 5 angef. Abhandl. — (4) Jahresber. f. 1850, 327. In der oben nach Marignac gegebenen Deutung der Manganchlorürkrystalle ist die Richtung, welche Schabus bei den Eisenchlorürkrystallen als Hauptaxe annahm, als Klinodiagonale genommen, und umgekehrt.

Manganverbindungen. im orthodiagonalen Hauptschnitt = 103°59′, 0 P : + P = 103°30′, 0 P : — P = 126°30′, 0 P : (½ P∞) = 142°30′; Neigung der beiden schiefstehenden Axen = 69°14′. — Das *Manganbromür* bildet nach Marignac Krystalle MnBr + 4 HO, welche mit denen der gewöhnlichen Modification des Manganchlorürs isomorph sind, übrigens etwas lebhafter rosenroth und noch zerfliefslicher als letzteres sind. Die monoklinometrischen Combinationen zeigen ∞P . 0P . + P. — P . (P∞); es ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 115°0′, (P∞) : (P∞) daselbst = 82°0′, 0 P : + P = 108°37′, 0 P : — P = 121°12′, Winkel der geneigten Axen = 80°54′ (1). — *Manganjodür* wurde in rosenrothen, an der Luft sich bräunenden und so zerfliefslichen blättrigen Krystallen erhalten, dafs eine genauere Bestimmung der letzteren nicht möglich war.

Arsen. Nach A. Vogel d. j. (2) tritt der Knoblauchgeruch des Arsens am auffallendsten auf, wenn man Kohlepulver mit wenig arseniger Säure unter Zusatz von Weingeist innigst gemengt anzündet; zur Demonstration dieses Geruches empfiehlt er aus Kohlenstaub, sehr verdünnter Schellaklösung und arseniger Säure geformte Stängelchen, welche angezündet fortglimmen.

Arsenige Säure. Wöhler (3) fand Hirzel's (4) Beobachtung bestätigt, dafs bei freiwilligem Verdunsten einer Auflösung von arseniger Säure in Ammoniak nach dem Auskrystallisiren von arsenigs. Ammoniak sich arsenige Säure in ungewöhnlich aussehenden grofsen Krystallen ausscheidet; er beobachtete rosenförmige Aggregate perlmutterglänzender tafelförmiger Octaëdersegmente.

(1) Auch diese Krystalle betrachtet Marignac anders gestellt, als es Rammelsberg (Jahresber. f. 1855, 381) that; was für die eine Stellung Klinodiagonale ist, ist für die andere Hauptaxe. — (2) Aus N. Repert. Pharm. VI, Hft. 8 in Dingl. pol. J. CXLIV, 159; N. Jahrb. Pharm. VII, 366. — (3) Ann. Ch. Pharm. CI, 365. — (4) Jahresber. f. 1852, 378.

Arsenige Säure.

Nach Luynes (1) scheiden sich aus einer bei 70 bis 80^0 bereiteten Lösung von arseniger Säure in Ammoniak bei dem Erkalten derselben nadelförmige Krystalle von arsenigs. Ammoniak NH_4O, AsO_3 (2) aus, die aber, in einem offenen Gefäfse mit der überstehenden Flüssigkeit sich selbst überlassen, so dafs aus letzterer Ammoniak verdunsten kann, sich allmälig wieder lösen; zuletzt scheidet die Flüssigkeit octaëdrische Krystalle von arseniger Säure ab.

Weiter untersuchte Luynes (3) die Einwirkung der arsenigen Säure auf Chlorammonium. Bei dem Erhitzen eines Gemenges dieser beiden Körper in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kolben entwickelt sich zuerst reichlich Ammoniak; dann zeigen sich, in Folge der Zersetzung von zuerst gebildetem Arsenchlorür, weifse Dämpfe und die Gasentwicklung hört auf.

Antimon.

Das Atomgewicht des Antimons war durch R. Schneider (4) zu 120,3 bestimmt worden, beträchtlich niedriger als es bisher angenommen worden war; H. Rose (5) hatte Schneider's Resultat nahezu bestätigt gefunden. Eine etwas höhere Zahl leitet sich aus Versuchen ab, welche Dexter (6) über das Atomgewicht des Antimons ausgeführt hat. Dieser bereitete zunächst metaantimons. Kali (7), durch Fällen der Lösung desselben mit einer

(1) Compt. rend. XLIV, 1358; J. pr. Chem. LXXII, 180; Chem. Centr. 1857, 623. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 424. — (3) Compt. rend. XLIV, 1354; Instit. 1857, 224; J. pr. Chem. LXXII, 181; Chem. Centr. 1857, 624. — (4) Jahresber. f. 1856, 387. — (5) Daselbst, 388. — (6) Pogg. Ann. C, 563; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 242; Chem. Centr. 1857, 454. — (7) Dexter empfiehlt hierfür, ein Gemenge gleicher Theile wiederholt umkrystallisirten und getrockneten Brechweinsteins und gereinigten Salpeters in einen glühenden Tiegel einzutragen und erst, nachdem die Masse ganz weifs geworden ist, $^1/_2$ Th. Kali in kleinen Stücken vorsichtig zuzusetzen, die Schmelze einige Zeit in ruhigem Flusse zu erhalten und dann auszugiefsen. Rieckher (N. Jahrb. Pharm. VII, 401; Dingl. pol. J. CXLV, 318; J. pharm. [3] XXXII, 319) empfiehlt zur Darstellung einer Lösung von metaantimons. Kali, Fünffach-Schwefelantimon durch Kochen mit Kalilauge zu zersetzen,

Antimon. Chlornatriumlösung metaantimons. Natron, reinigte dieses durch wiederholtes Decantiren mit Wasser und zersetzte es mit Salpetersäure; das mit heifsem Wasser und Salpetersäure ausgewaschene und getrocknete Antimonsäurehydrat wurde durch heftiges Glühen in einem mit reiner Kohle (dem bei der Verbrennung von Terpentinöl abgesetzten Rufs) ausgefütterten Porcellantiegel reducirt und, da es noch etwas natriumhaltig war, mit Zusatz von etwas Antimonsäure innig gemengt stark geglüht; nach wiederholtem Umschmelzen mit Antimonsäure ergab nun das Metall dasselbe Atomgewicht wie vorher. Das spec. Gew. des reinen Antimons wurde bei 17 bis 21° = 6,707 bis 6,718 (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit) gefunden. Die Bestimmung des Atomgewichts wurde ausgeführt, indem das Metall durch Salpetersäure oxydirt und durch Glühen in antimons. Antimonoxyd SbO_4 übergeführt wurde; in 10 Versuchen, welche Dexter als stimmberechtigt betrachtet, wurde so Sb = 122,24 bis 122,48, im Mittel = 122,34 gefunden. Dafs das antimons. Antimonoxyd dem Atomverhältnifs SbO_4 entsprechend zusammengesetzt ist, wurde noch durch einen besonderen Versuch bestätigt, bei welchem reines (durch Sublimation des auf nassem Wege bereiteten alkalihaltigen Oxyds in einem Strome von Kohlensäure erhaltenes) Antimonoxyd durch Oxydation mit Salpetersäure und Glühen in antimons. Antimonoxyd übergeführt wurde. Versuche, das Atomgewicht des Antimons aus der Menge Gold abzuleiten, welche aus einer Lösung von Chlorgoldkalium durch ein bekanntes Gewicht metallisches Antimon reducirt wird, ergaben nicht übereinstimmende Resultate.

Für die Darstellung von arsenfreiem Antimon empfiehlt Schiel (1), das Liebig'sche Verfahren in der Art zu

die Flüssigkeit unter Zusatz von Kupferoxyd zu kochen bis eine abfiltrirte Probe in Bleiessig einen rein weifsen Niederschlag hervorbringt, und dann zu filtriren. — (1) Ann. Ch. Pharm. CIV, 223; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 189.

modificiren, dafs man bei der dritten Schmelzung etwa $1^1/_2$ Th. kohlens. Natron auf die 16 Th. des ursprünglichen käuflichen Regulus nimmt und während des $1^1/_2$stündigen Schmelzens wiederholt ein Stückchen Salpeter zusetzt, während man mit einem irdenen Stab umrührt, um die Bildung des arsens. und antimons. Natrons und die Berührung des letzteren mit dem geschmolzenen Metall zu befördern. Bei Einwirkung von arsenhaltigem Antimon auf antimons. Natron reducirt nämlich das Arsen Antimon aus dem Natronsalz und verbindet sich als Arsensäure mit dem Natron.

Antimonwasserstoff.

Das mittelst einer Legirung gleicher Theile Antimon und Zink aus Salzsäure entwickelte Gas enthielt vorherrschend freien Wasserstoff und nur wenige Procente Antimonwasserstoff, und die Bildung des letzteren wird weder durch Zusatz von Antimonchlorür noch durch Suspendiren von Antimonoxyd in der Säure merklich befördert. Das an Antimonwasserstoff reichste Gas erhielt Schiel bei der Anwendung einer Legirung von Antimon und Kalium. Wird antimonwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas durch kühl gehaltenen Schwefelkohlenstoff und dann durch eine stark glühende Porcellan- oder Glasröhre geleitet, so setzt sich am Anfang der Röhre Schwefelantimon, am anderen Ende derselben etwas Schwefel und eine Spur Kohle ab, und das aufgesammelte Gas besteht aus Schwefelwasserstoff, freiem Wasserstoff, etwas unzersetztem Schwefelkohlenstoff und Sumpfgas (1).

Schwefelantimon.

Reichardt (2) hat den Arsengehalt des Schwefelantimons besprochen, namentlich dafs nicht leicht Schwefelantimon ohne einen, wenn auch kleinen, Arsengehalt vorkomme. Für die Ermittelung desselben befolgt er im Wesentlichen das von Wackenroder (3) angegebene Ver-

(1) Frühere Wahrnehmungen über die Bildung von Sumpfgas aus unorganischen Substanzen vgl. Jahresber. f. 1856, 422. — (2) Arch. Pharm. [2] XCI, 136, 141; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 19, 23. — (3) Jahresber. f. 1852, 732.

Schwefelantimon. fahren. In käuflichem Schwefelantimon aus Ostindien fand er 0,49 pC. Arsen; in solchem von Brandholz bei Kronach in Oberfranken 8,37 pC. Blei, Spuren von Eisen, 0,185 Arsen, 25,78 Schwefel.

Nach R. Böttger (1) erhält man einen Antimonzinnober von vorzüglich schön carmoisinrother Farbe durch Zusatz einer Lösung von 1½ Th. unterschwefligs. Natron in 3 Th. Wasser zu 1 Th. officinellen Chlorantimons von 1,35 spec. Gew., und langsames Erhitzen unter fortwährendem Umrühren bis sich Nichts mehr aus der Flüssigkeit abscheiden will; der Niederschlag ist (damit er nicht durch Zersetzung von noch vorhandenem Chlorantimon mit Algarothpulver verunreinigt werde) zuerst mit ganz verdünnter Essigsäure und dann erst mit Wasser auszuwaschen. Der Antimonzinnober wird bei dem Kochen mit wässerigem kohlens. Natron zu Kermes; durch die Behandlung mit Essigsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Borsäure, Citronsäure, Weinsäure, sehr verdünnte Schwefelsäure, wässeriges saures oxals. Kali oder unterschwefligs. Natron wird er weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen und seine Farbe scheint bei Behandlung mit diesen Substanzen an Intensität noch zu gewinnen. Durch Salzsäure und durch Salpetersäure von 1,2 sp. Gew., ebenso durch heifse Chromsäure wird er aber leicht zersetzt; in Aetzammoniak löst er sich unvollständig; in warmer Kali- oder Natronlösung löst er sich leicht zu einer Flüssigkeit, die sich wohl zur Schwärzung polirter kupferner Gegenstände vortheilhaft eignet.

Tellur und Verbindungen desselben. A. Oppenheim (2) hat Untersuchungen über das Tellur und einige seiner Verbindungen veröffentlicht.

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1855-1856, 30; J. pr. Chem. LXX, 438; Dingl. pol. J. CXLIV, 65; Chem. Centr. 1857, 333. — (2) Beobachtungen über das Tellur und einige seiner Verbindungen (Dissertation), Göttingen 1857; J. pr. Chem. LXXI, 266.

Tellur und Verbindungen desselben.

Für das *Tellur* fand er Zantedeschi's Angabe (1) bestätigt, dafs es diamagnetisch ist, und er hat Versuche angestellt, das Verhältnifs der diamagnetischen Kräfte bei Wismuth, Antimon, Tellur und Schwefel zu ermitteln. Das electrische Leitungsvermögen des Tellurs fand er sehr gering. — Zur Darstellung von *Tellursäure* fand er es vortheilhaft, tellurige Säure mit 1 Aeq. chlors. Kali und 1 Aeq. Kalihydrat zusammenzuschmelzen, die Lösung mit Chlorbaryum zu fällen und den tellurs. Baryt mit Schwefelsäure zu zersetzen; durch zweimaliges Umkrystallisiren wurde die Tellursäure frei von Schwefelsäure erhalten; der Rest der in Schwefelsäure gelösten Tellursäure wurde durch Alkohol ausgefällt. Bei raschem Eindampfen erstarrt die Tellursäure als glasige Masse; für die bei langsamem Verdunsten sich ausscheidenden Krystalle $TeO_3 + 3 HO$ (monoklinometrische, denen des Gypses ähnliche Formen, häufig Zwillingskrystalle) bestimmte Oppenheim das spec. Gew. zu 2,340. — Dem über die *Salze der tellurigen und der Tellursäure* Bekannten fügte er Folgendes hinzu. Tellurigs. Cadmiumoxyd, durch Zersetzung von neutralem salpeters. Cadmiumoxyd mit neutralem tellurigs. Natron erhalten, ist ein gelatinöser weifser Niederschlag, getrocknet eine bröckliche Masse; aus der farblosen Lösung in Salpetersäure wie aus der gelben in Salzsäure wird durch Ammoniak und Kali Cadmiumoxyd, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (in der Kälte) ein braunrother Niederschlag von Schwefelcadmium-Schwefeltellur gefällt. Tellurs. Cadmiumoxyd, durch Zersetzung neutraler Lösungen von salpeters. Cadmiumoxyd und tellurs. Kali erhalten, ist ein amorphes weifses Pulver, dessen farblose Lösung in Salzsäure sich gegen Fällungsmittel wie die des tellurigs. Salzes verhält. Bei Zusatz von Tellursäure zu salpeters. Silberoxyd entsteht ein farbloser krystallinischer Nieder-

(1) Jahresber. f. 1852, 228 f.

Tellur und Verbindungen derselben.

schlag, der sich an der Luft schwach gelb, mit Ammoniak übergossen braun färbt, und Tellursäure und Salpetersäure neben Silberoxyd enthält; ähnliche Niederschläge bringt Tellursäure in concentrirten Lösungen von salpeters. Quecksilberoxydul und salpeters. Bleioxyd hervor. Mit Morphin, Cinchonin oder Chinin liefs sich die Tellursäure nicht verbinden; alaunartige Verbindungen der Tellursäure oder solche, welche Tellursäure neben Schwefelsäure enthalten, liefsen sich nicht darstellen; tellurs. oder tellurigs. Aethyloxyd liefs sich nicht erhalten. — Von *Tellurmetallen* erhielt Oppenheim Tellurcadmium CdTe bei mäfsigem Erhitzen der oben besprochenen Cadmiumsalze im Wasserstoffstrom als schwarzes Pulver, das stärker erhitzt etwas Tellur abgiebt und zu einer porösen grauen metallischen Masse wird. Amorphes tellurigs. Natron geht im Wasserstoffstrom bei dem Erwärmen sehr leicht, krystallisirtes erst bei höherer Temperatur in Tellurnatrium über. Zum Zweck der Darstellung von Doppeltelluriden eine dem Schlippe'schen Salz entsprechende, aber Tellur an der Stelle des Schwefels enthaltende Verbindung hervorzubringen, gelang nicht. — Durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile in den entsprechenden Verhältnissen wurde $SbTe_2$ als hellstahlfarbene, metallglänzende, spröde, mit deutlichen Blätterdurchgängen versehene Masse, $SbTe_3$ als stark metallglänzende Masse mit ausgezeichneten Spaltungsflächen und einer Farbe zwischen hellem Stahlgrau und Zinnweifs, $AsTe_2$ als metallglänzende, fast weifse, spröde, undeutlich krystallinische Masse, $AsTe_3$ als eine durch deutliches nadelförmiges krystallinisches Gefüge ausgezeichnete Masse (ein Hohlraum zeigte isolirte Prismen) erhalten. Bei dem Erhitzen von gepulvertem Tellur mit Phosphor verbrannte ein Theil des letzteren, ein anderer schmolz mit Tellur zu einer festen schwarzen amorphen Masse zusammen, die an der Luft auch bei grofsem Ueberschufs von Tellur Nebel von phosphoriger Säure bildete. — Als tellurs. Natron und tellurs. Kali mit Schwefelwasserstoff zersetzt wur-

Tellur und Verbindungen derselben.

den, um *Salze von Dreifach-Schwefeltellur* zu erhalten, entstand ein schwarzer Niederschlag von Dreifach-Schwefeltellur, der im ersteren Falle durch Zusatz von Natronlauge und neues Einleiten von Schwefelwasserstoff leicht gelöst wurde; der bei Zersetzung des Kalisalzes einmal gebildete Niederschlag löste sich hingegen nicht wieder auf. Die Lösungen lassen sich ohne Zersetzung durch Einkochen concentriren und haben dann die Farbe des sauren chroms. Kali's, an der Luft zersetzen sie sich allmälig; das Natriumsalz krystallisirt in schwefelgelben Nadeln, das Kaliumsalz bildet eine undeutlicher körnig-krystallinische Masse von hellerer Farbe. — Cyankalium löst bei dem Schmelzen das Tellur als Tellurkalium (unter Entweichen von Cyan), das Selen als Selencyankalium. Oppenheim versuchte hierauf eine Trennung von Tellur und Selen zu gründen : die Mischung beider Elemente mit Cyankalium (welches cyans. Kali enthalten kann, aber frei von Kohle und Blutlaugensalz sein mufs) zusammenzuschmelzen, aus der purpurrothen wässerigen Lösung der Schmelze durch Einwirkung der Luft (rascher bei Hindurchleiten eines Gasstroms) das Tellur sich abscheiden zu lassen, und aus dem Filtrat das Selen durch Salzsäure auszufällen; die von ihm mitgetheilten Versuche ergeben indessen einen nicht unerheblichen Verlust an Tellur.

C. v. Hauer (1) hat das schon von Berzelius erhaltene *Zweifach-Bromtellurkalium* genauer untersucht und aus seiner Zusammensetzung das Atomgewicht des Tellurs abgeleitet. Er fand bestätigt, dafs jene Verbindung aus einer Mischung der Lösungen von Zweifach-Bromtellur (2)

(1) Wien. Acad. Ber. XXV, 135; J. pr. Chem. LXXIII, 98; Chem. Centr. 1857, 904; Chem. Gaz. 1858, 81. — (2) Für die Darstellung gröfserer Mengen Zweifach-Bromtellur fand es Hauer vortheilhaft, in einem verschliefsbaren Kolben zerkleinertes Tellur mit verdünnter Bromwasserstoffsäure zu übergiefsen, etwas Brom zuzusetzen und die Mischung im verschlossenen Kolben bis zum Verschwinden des Broms stehen zu

Tellur und Verbindungen desselben.

und Chlorkalium krystallisirt; die Krystalle enthielten Tellur und Kalium nach gleichen Aequivalenten, waren indessen durch anhängende Mutterlauge noch chlorhaltig. Zur Darstellung einer chlorfreien Verbindung setzte Hauer zu gleichen Aequivalenten fein gepulverten Tellurs und Bromkaliums eine zur Lösung des letzteren hinreichende Menge Wasser und dann wiederholt Brom in kleinen Portionen; die entstehende dunkelrothe Flüssigkeit wurde zur Austreibung überschüssigen Broms längere Zeit erwärmt, und gab nach dem Erkalten dunkelrothe Krystalle von Zweifach-Bromtellurkalium, $KBr + TeBr_2 + 3 HO$. Diese lösen sich in kleinen Mengen kalten oder heifsen Wassers unzersetzt, während bei stärkerer Verdünnung sich tellurige Säure ausscheidet; bei langsamem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure wurden bestimmbare Krystalle (nach Grailich $P . 0P . \breve{P}\infty . {}^1/_2 \breve{P}\infty$) erhalten. Beim Erhitzen verliert die krystallisirte Verbindung das Wasser ohne zu schmelzen und wird sie orangegelb; bei stärkerem Erhitzen entweicht Tellurbromid. Die durch Trocknen bei 120° wasserfrei erhaltene Verbindung ergab in fünf Versuchen ($Ag = 108,1$, $Br = 80$ gesetzt) 69,844 bis 70,016, im Mittel 69,924 pC. Brom, woraus sich ($K = 39,2$ angenommen) das Atomgewicht des Tellurs = 64,03 ableitet.

Wismuth; Verbindungen desselben.

Ueber die Darstellung des *basisch-salpeters. Wismuthoxyds* hat Béchamp (1) Mittheilungen gemacht.

Rammelsberg hatte früher bereits (2) ein rhombisch krystallisirendes *Chlorwismuthkalium* $BiCl_3 + 2 KCl + 5 HO$ beschrieben, welches die Flächen $\infty P . P . 0P . \bar{P}\infty . {}^1/_3 \bar{P}\infty$ zeigte und das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,6873 : 1 : 1,7979 und die Neigungen $\infty P . \infty P =$

lassen, und den Zusatz von Brom zu wiederholen so lange noch unverbundenes Metall vorhanden ist, dann die rubinrothe Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne zu bringen. — (1) J. pharm. [3] XXXII, 330. — (2) Krystallogr. Chem. 213.

111°0′, P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 114°36′, im makrodiagonalen = 76°22′, im basischen = 145°0′ ergab. Er hatte damals bereits einige Angaben über ein isomorphes Ammoniumsalz gemacht, die er jetzt (1) vervollständigt hat. Er fand für *Chlorwismuthammonium* $BiCl_3 + 2NH_4Cl + 5HO$ die Neigung P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 115°38′, im makrodiagonalen = 76°30′, im basischen = 145°0′. Aus der Mutterlauge dieses Salzes krystallisirte eine Verbindung $2BiCl_3 + 5NH_4Cl$ in rhomboëdrischen Combinationen +R . —2R . 0R; es ist für R das Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 1,9728, R : R in den Endkanten = 75°4′, 0R : R = 113°42′, 0R : —2R = 102°22′; die Krystalle scheinen stets Zwillinge zu sein, mit 0R als Zusammensetzungsfläche.

Wismuth; Verbindungen desselben.

An den monoklinometrischen Krystallen des *schwefels. Zinkoxyd-Ammoniaks*, $ZnO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6HO$, fand Marignac (2) die Flächen ∞P . (∞P2) . (∞P3) . (∞P∞) . ∞P∞ . 0P . +P . —P . (P∞) . (2P∞) + 2P∞, und die Winkel ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 109°42′, +P : +P daselbst = 130°22′, —P : —P daselbst = 141°16, (P∞) : (P∞) daselbst = 128°52′, 0P : ∞P∞ = 106°44′, 0P : ∞P = 103°37′, 0P : +2P∞ = 115°4′.

Zink; Verbindungen desselben.

Marignac hat noch verschiedene andere Zinkverbindungen chemisch und krystallographisch untersucht. *Chlorzink-Ammoniak* krystallisirt aus einer mit Ammoniak bis zum Wiederauflösen des zuerst entstehenden Niederschlags versetzten, etwas concentrirten Chlorzinklösung in glänzenden, an der Luft sich nicht verändernden Krystallen von der Zusammensetzung $ZnCl + NH_3$ (3) (manchmal krystallisirt zuerst eine an Ammoniak reichere Verbindung in

(1) In der S. 5 angef. Schrift, 104. — (2) In der S. 5 angef. Abhandl. — (3) Kane gab der Verbindung die Formel $2(ZnCl + NH_3) + HO$. Wasserfrei ist die Verbindung auch nach Ritthausen (Jahresber. f. 1858, 866).

Zink; Verbindungen desselben.

perlmutterglänzenden Blättchen), rhombischen Combinationen $\infty P \,.\, \breve{P}\infty$, manchmal mit $0\,P$ und selten mit $\bar{P}\infty$ ($\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 94^0 56'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst $= 92^0 49'$; häufig ist Zwillingsbildung, mit ∞P als Zusammensetzungsfläche). — Bei seinen Untersuchungen über *Chlorzinkammonium* kam Marignac zu dem Resultat, es existiren zwei Verbindungen, $ZnCl + NH_4Cl$ (Salz *A*) und $2\,ZnCl + 3\,NH_4Cl$ (Salz *B*), deren Formen sich von einander ableiten lassen wie Formen einer und derselben Substanz, ohne dafs man indessen beide Verbindungen als isomorph betrachten könnte (abgesehen von der verschiedenen Zusammensetzung bilden auch die beiden Salze nie gemischte Krystalle). Aus einer etwa gleiche Aequivalente Chlorzink und Chlorammonium enthaltenden Lösung krystallisirt nach successivem Concentriren zuerst Salz *B*, später Salz *A*. Das Salz *A* bildet dünne Blättchen, nach Marignac's Stellung derselben $\infty\breve{P}\infty$ vorherrschend zeigend, mit untergeordnet auftretenden Flächen $\infty P \,.\, \infty\breve{P}2 \,.\, \infty\bar{P}\infty \,.\, P \,.\, \breve{P}\infty \,.\, 3\breve{P}\infty$ und den Neigungen $\infty\breve{P}\infty : \infty P = 125^0 52'$, $\infty\breve{P}\infty : \infty\breve{P}2 = 145^0 20'$, $\infty\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 119^0 29'$. Das Salz *B* bildet gleichfalls rhombische Krystalle, nach Marignac's Stellung derselben in der Richtung der Makrodiagonale verlängerte prismatische Combinationen $0\,P \,.\, \infty\bar{P}\infty \,.\, \bar{P}\infty \,.\, 2\breve{P}2 \,.\, \infty P \,.\, \infty\breve{P}2$, wo die Neigung $\infty\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 128^0 2'$, $\infty\bar{P}\infty : \infty P = 144^0 8'$, $\infty\bar{P}\infty : \infty\breve{P}2 = 124^0 40'$ ist. Bei diesen Stellungen der Krystalle beider Salze haben sie die Prismen ∞P (mit $108^0 16'$), $\infty\breve{P}2$ und $\infty\bar{P}\infty$ gemeinsam, und die anderen Formen sind von derselben Grundform ableitbar (1). — *Chlorzinkkalium* bildet, aus

(1) Um diese Uebereinstimmung ersichtlich zu machen, hat Marignac die oben angegebene Stellung und Deutung der Krystalle gewählt. Rammelsberg (Jahresber. f. 1855, 389; krystallographische Chemie 205) hatte prismatische Krystalle untersucht, für die er die Formel des Salzes *A* ($ZnCl + NH_4Cl$) annahm, während die Form die von Marignac's Salz *B* ist (Rammelsberg nahm die von Marignac als Makrodiagonale genommene Richtung als Hauptaxe, Marignac's Flächen $\bar{P}\infty$, ∞P, $2\breve{P}2$ als ∞P, $2\breve{P}\infty$, P, u. s. w.).

einer Lösung mit Ueberschufs von Chlorkalium oder von Chlorzink krystallisirend, stets gleich geformte und gleich zusammengesetzte Krystalle, ZnCl + KCl, die mit der entsprechenden Ammoniumverbindung (Salz *A*) isomorph sind; die rhombischen Krystalle zeigen die Flächen $\infty P \,.\, \infty \mathring{P}\, ^3/_2 \,.\, \infty \mathring{P} 3 \,.\, \infty \mathring{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, \check{P} \infty \,.\, P$, mit den Neigungen $\infty \mathring{P} \infty : \infty P = 125^0 40'$, $\infty \check{P} \infty : \infty \mathring{P}\, ^3/_2 = 137^0 7'$, $\infty \mathring{P} \infty : \infty \check{P} 3 = 155^0 5'$, $\infty \mathring{P} \infty : \check{P} \infty = 120^0 16'$. — *Chlorzinknatrium* krystallisirt in zerfliefslichen kleinen Nadeln, der hexagonalen Combination $\infty P \,.\, 0 P$ (selten mit einer nicht genauer bestimmten Zuspitzung der Prismen), mit der Zusammensetzung ZnCl + NaCl + 3 HO.

Zink; Verbindungen desselben.

Cadmium.

C. v. Hauer (1) bestimmte das Atomgewicht des Cadmiums durch Umwandlung des bei 200^0 wasserfrei gemachten schwefels. Cadmiumoxyds zu Schwefelcadmium, durch vorsichtiges Erhitzen des ersteren in einem Strom von reinem Schwefelwasserstoff, zuletzt bis zum Glühen. Er fand in 9 Versuchen Cd = 55,952 bis 56,090, im Mittel = 55,999.

Cadmiumverbindungen.

Hauer (2) fand ferner es bestätigt, dafs das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte *schwefels. Cadmiumoxyd* die Zusammensetzung 3 (CdO, SO_3) + 8 HO hat (3). Auch Rammelsberg (4) hält jetzt die letztere Formel für die wahrscheinlichste, und weist darauf hin, dafs das schwefels. Cadmiumoxyd sich als isomorph mit dem schwefels. Didymoxyd 3 (DiO_3, SO_3) + 8 HO (5) betrachten läfst.

H. Schiff (6) hat mehrere Cadmiumverbindungen untersucht. *Schwefels. Cadmiumoxyd-Ammoniak*, aus heifser

(1) Wien. Acad. Ber. XXV, 118; J. pr. Chem. LXXII, 338; Chem. Centr. 1857, 897. — (2) Wien. Acad. Ber. XXV, 135; J. pr. Chem. LXXII, 372. — (3) Vgl. Jahresber f. 1855, 390. — (4) In der S. 5 angef. Schrift, 49. — (5) Jahresber. f. 1853, 345; f. 1855, 349. — (6) Ann. Ch. Pharm. CIV, 325; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 252; J. pr. Chem. LXXIII, 363.

Cadmiumverbindungen.

concentrirter Lösung krystallisirt, zeigt denselben (der Formel $CdO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6HO$ entsprechenden) Wassergehalt, wie das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte Doppelsalz. Aus zur Hälfte mit kohlens. Magnesia, zur Hälfte mit kohlens. Cadmiumoxyd gesättigter verdünnter Schwefelsäure krystallisirt bei dem Verdunsten *schwefels. Cadmiumoxyd-Magnesia* in leicht löslichen verschoben-vierseitigen Säulen $CdO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6HO$. *Benzoës. Cadmiumoxyd* krystallisirt aus der Lösung von kohlens. Cadmiumoxyd in wässeriger Benzoësäure in kugeligen Aggregaten glänzender Nadeln, $CdO, C_{14}H_5O_3 + 2HO$, die in Weingeist wenig löslich sind; Abscheidung eines gelben Pulvers beim Eindampfen der wässerigen Lösung (1) fand nicht statt. *Nitrobenzoës. Cadmiumoxyd*, in derselben Weise dargestellt, krystallisirt bei dem Eindampfen der Lösung in glimmerglänzenden Schuppen $CdO, C_{14}H_4(NO_4)O_3 + 4HO$. *Zimmts. Cadmiumoxyd* wird aus der Lösung eines Cadmiumsalzes durch ein Zimmtsäuresalz in krystallinischen Flocken, $CdO, C_{18}H_7O_3 + 2HO$, gefällt, die in Wasser unlöslich, in heifsem Weingeist wenig löslich sind; aus letzterer Lösung krystallisiren sternförmig gruppirte Nadeln. Dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt das *aniss. Cadmiumoxyd.* Bei successivem Zusatz von kohlens. Cadmiumoxyd zu warmer Bernsteinsäurelösung löst sich ersteres erst auf und dann scheidet sich *bernsteins. Cadmiumoxyd* als krystallinisch-körniger Niederschlag $2CdO, C_8H_4O_6$ ab, welcher in Wasser und Weingeist unlöslich, in Bernsteinsäurelösung nur sehr wenig löslich ist; ein saures Salz liefs sich nicht erhalten, ebensowenig ein solches von *traubens. Cadmiumoxyd*, welches gleichfalls als wasserfreies neutrales Salz wie das bernsteins. erhalten wird und sich ihm auch ganz ähnlich verhält. *Gerbs. Cadmiumoxyd* wird aus der Lösung eines Cadmiumsalzes durch warme Gerbsäurelösung als weifser, nach dem Trocknen grüngelber, in Wasser

(1) In L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., VI, 82 angegeben.

Cadmiumverbindungen.

und Weingeist unlöslicher Niederschlag gefällt, der bei 100° getrocknet wasserfrei ist und 21,4 pC. Cadmium ergab. Eine Lösung des gewöhnlichen Brechweinsteins giebt mit der Lösung eines Cadmiumsalzes einen weifsen Niederschlag von *weins. Antimonoxyd-Cadmiumoxyd*, der über Chlorcalcium getrocknet $C_8H_6SbCdO_{16}$, bei 100° getrocknet $C_8H_4CdSbO_{14}$, bei 200° getrocknet $C_8H_2CdSbO_{12}$ ist; Schiff betrachtet die bei 100° getrocknete Verbindung, den neueren Ansichten entsprechend, als $C_8H_4(SbO_2)CdO_{12}$, Weinsäure $C_8H_6O_{12}$ worin 1 H durch Antimonyl SbO_2 und 1 H durch Cd vertreten ist, die bei 200° getrocknete Verbindung aber (und entsprechend überhaupt die bei höherer Temperatur getrockneten, Antimon und ein anderes Metall enthaltenden Weinsäureverbindungen) als $C_8H_2SbCdO_{12}$, Weinsäure $C_8H_6O_{12}$ worin 3 H durch das dreiatomige Element Sb und 1 H durch Cd vertreten sind. Die Flüssigkeit, aus welcher das weins. Antimonoxyd-Cadmiumoxyd ausgefällt ist, giebt bei dem Kochen noch weitere, Antimon und Cadmium enthaltende Niederschläge, welche indessen nicht constante Zusammensetzung ergaben.

Zinn; Verbindungen desselben.

F. A. Abel (1) beschrieb krystallisirtes *Zinnoxyd* (glänzende, sehr harte und spröde Nadeln), welches sich in einem Hohlraume zwischen Metall und Schlacke in einem Tiegel gebildet hatte, in dem die Schlacken aus einem Geschützmetall-Giefsofen zur Gewinnung der darin noch enthaltenen Bronze umgeschmolzen worden waren.

Marignac (2) fand für die Krystalle des *Zinnchlorür-Chlorkaliums*, in Uebereinstimmung mit Rammelsberg (3), die Zusammensetzung SnCl + KCl + HO und rhombische Krystallform; die von ihm untersuchten Krystalle zeigten

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 119; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 68, an welchem letzteren Orte an eine frühere derartige Wahrnehmung von Törmer (J. pr. Chem. XXXVII, 380) erinnert wird. — (2) In der S. 5 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1855, 396; die krystallographische Beschreibung vgl. in Rammelsberg's krystallogr. Chem. 211.

Zinn; Verbindungen desselben.

die Flächen $\infty P \,.\, \infty \breve{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, \bar{P} \infty \,.\, P \,.\, 2 \breve{P} 2 \,.\, \breve{P} \infty \,.\, 2 \mathring{P} \infty$ und ergaben die Neigungen $\infty P : \infty P = 111^0 4'$, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ an der Hauptaxe $= 84^0 10'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ daselbst $= 105^0 31'$. — Aus der Mischung heifser und etwas concentrirter Lösungen von Zinnchlorür und schwefels. Kali krystallisirt nach Marignac eine *Verbindung von schwefels. Zinnoxydul-Kali mit Zinnchlorür*, $4(SnO, KO, 2SO_3) + SnCl$, in kleinen glänzenden Krystallen, der hexagonalen Combination $\infty P \,.\, P$ ($P : P$ in den Endkanten $= 141^0 50'$, in den Seitenkanten $= 81^0 40'$); die Verbindung kann ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. *Schwefels. Zinnoxydul* krystallisirt nicht bei dem Erkalten einer siedend gesättigten Lösung, sondern scheint in der Kälte eher etwas löslicher zu sein als in der Hitze (1 Th. brauchte 5,3 Th. Wasser von 19^0 und 5,5 bei der Siedehitze zur Lösung); bei dem Verdunsten der Lösung im leeren Raume scheidet es sich in mikroscopischen körnigen Krystallen ab, die wasserfreies SnO, SO_3 sind. Bei dem Verdunsten einer gemischten Lösung von schwefels. Zinnoxydul und schwefels. Kali erhält man feine seideartige Nadeln, welche die beiden Salze enthalten; die Analyse ergab für ihre Zusammensetzung einmal $2(SnO, SO_3) + KO, SO_3$, ein andermal $SnO, SO_3 + KO, SO_3$.

Ordway (1) machte Mittheilungen über einige *lösliche basische Zinnsalze.* Verdünnte Salpetersäure, die mit etwas Chlorammonium versetzt ist, löst fein zertheiltes Zinn unter Entwickelung von Stickoxydul, und die Flüssigkeit scheidet dann bei dem Stehen Nichts aus; ein Zusatz von etwas Salzsäure bewirkt dasselbe, wie der von Chlorammonium, aber die Salzsäure wird bei Beginn der Einwirkung durch Ammoniakbildung zu Chlorammonium umgewandelt; salpeters. Ammoniak an der Stelle von Chlorammonium angewendet zeigt nicht dieselbe Wirkung; es ist mithin wohl nur die Salzsäure, welche hier die Bildung

(1) Sill. Am. J. [2] XXIII, 220; Chem. Gaz. 1857, 427.

Zinn; Verbindungen derselben.

eines löslichen Zinnsalzes bewirkt. Eine solche Lösung, bei niedriger Temperatur bereitet durch Auflösen von 1 Aeq. Chlorammonium in 9 Aeq. Salpetersäure von 1,16 spec. Gew. und allmäliges Eintragen von 6 Aeq. Zinn, ist eine braune Flüssigkeit, die sich gegen die meisten Reagentien nach Art der Zinnoxydulsalze verhält. Bei Zusatz von mehr Salzsäure kann eine concentrirtere Salpetersäure angewendet werden. Eine Mischung gleicher Theile Salpetersäure von 1,39 und Salzsäure von 1,16 spec. Gew. löste so viel Zinn, dafs eine der Melasse an Farbe und Consistenz ähnliche Flüssigkeit von 2,24 spec. Gew. entstand, welche etwa 24 Aeq. Zinn auf 3 Aeq. Salpetersäure, 6 Aeq. Salzsäure und 2 Aeq. Chlorammonium enthielt. Eine andere, mit einer Mischung von 4 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure bereitete Lösung zeigte das sp. Gew. 2,443, und enthielt 4 Aeq. Zinn auf 1 Aeq. Säure (Salpetersäure und Salzsäure zusammengenommen). Solche Lösungen halten sich beim Aufbewahren, ausgenommen in der heifsesten Jahreszeit, lassen sich mit Wasser nach allen Verhältnissen mischen, zeigen bei Zusatz schwacher Säuren keinen Farbenwechsel; bei Einwirkung eines Ueberschusses von kohlens. Alkalien wird ein gelbes Zinnoxyd gefällt und die überstehende Flüssigkeit wird farblos; die Lösungen trocknen bei freiwilligem Verdunsten zu einer durchscheinenden, in Wasser wiederum leicht löslichen Masse ein. Eine Lösung von 12 Aeq. krystallisirtem Zinnchlorür in dem gleichen Gewicht warmen Wassers gab bei allmäligem Zusatz von 1 Aeq. chlors. Kali eine klare, stark gefärbte Flüssigkeit, und diese bildete bei Zusatz von salpeters. Bleioxyd eine rothe Lösung eines salpeters. Zinnsalzes; aus der Salzsäure oder Salpetersäure enthaltenden Zinnlösung liefs sich mittelst kohlens. Bleioxyds nahezu die Hälfte der Säure entziehen, ohne dafs Zinn ausgeschieden wurde. Bei Einwirkung von 1 Aeq. chlors. Kali auf eine Lösung von 6 Aeq. Zinnchlorür entstand eine fast farblose Flüssigkeit, aus welcher durch kohlens. Baryt oder kohlens. Blei-

oxyd $^2/_3$ der Säure entzogen werden konnten, ohne dafs sich Zinn ausschied; eine solche farblose Flüssigkeit wird durch Einwirkung einiger Krystalle von Zinnchlorür roth gefärbt. Ordway betrachtet es als wahrscheinlich, dafs die rothgefärbten Lösungen basischer Zinnsalze das Zinn als Sesquioxyd enthalten.

Eisen; Verbindungen desselben.

Nach R. Böttger (1) erhält man ein reines, stark magnetisches *Eisenamalgam*, wenn man 2 Th. krystallisirtes Quecksilberchlorid mit 1 Th. fein zertheiltem Eisen (s. g. *Limatura ferri* der Officinen) in einem Porcellanmörser innig zusammenreibt, 2 Th. kaltes Wasser unter stetem Umrühren zusetzt und im Augenblick, wo die eintretende starke Erhitzung beginnt, noch einige Tropfen Quecksilber zufügt.

Senarmont fand, nach Rammelsberg's Mittheilung (2), dafs das auf trockenem Wege dargestellte wasserfreie *Eisenchlorür* sechsseitige optisch-einaxige Tafeln bildet. H. Sainte-Claire Deville und Troost (3) beobachteten, dafs *Eisenchlorid* bei langsamer Condensation des Dampfes grofse hexagonale Tafeln bildet, die im durchgelassenen Lichte granatroth, im reflectirten Lichte cantharidengrün sind. — G. Genth (4) machte Mittheilungen über *Eisenchlorid-Chlorammonium*. Eine mit wenig Chlorammonium versetzte Eisenchloridlösung gab, unter dem Mikroscop bei 15 bis 20° krystallisirend, granatrothe Rectanguläroctaëder, welche bei 25 bis 40° sich rasch zu orangegelben Nadeln umwandelten, die (bei niedrigerer Temperatur?) bald wieder zu den ersteren Krystallen wurden. Genth schliefst, dafs zwei Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalt existiren (eine granatrothe Ver-

(1) Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1855-1856, 29; J. pr. Chem. LXX, 436; Dingl. pol. J. CXLIV, 346; im Ausz. Pogg. Ann. CI, 10; Chem. Centr. 1857, 480. — (2) In der S. 5 angef. Schrift, 20. — (3) In der S. 11 angef. Abhandl. — (4) J. pr. Chem. LXXI, 164.

bindung Fe_2Cl_3, $2NH_4Cl + 2HO$ hatte früher Fritzsche untersucht). Er hat weiter noch Beobachtungen mittelst des Mikroscops angestellt, welche bestätigen, dafs in dem s. g. Eisensalmiak das Eisenchlorid nur eingemengt ist.

Neue Metalle in Magneteisen.

Ullgren (1) hat einige vorläufige Angaben darüber gemacht, dafs er in Magneteisenstein von Westerby bei Askersund in Schweden zwei ihm neu scheinende Metalle, ein electropositives und ein electronegatives, gefunden. Wir werden, wenn ausführlichere Untersuchungen vorliegen, über die Resultate derselben berichten.

Nickel.

R. Schneider (2) hat das Atomgewicht des Nickels bestimmt durch Ermittelung, in welchem Verhältnisse Kohlenstoff und Nickel in dem neutralen oxals. Nickeloxydul enthalten sind. Zur Darstellung des letzteren Salzes im reinen Zustande wurde käufliches Nickel in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, aus der verdünnten Lösung Schwefelkupfer und Schwefelarsen mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt, aus dem eingeengten Filtrat durch Uebersättigung mit Ammoniak das Eisenoxyd abgeschie-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIV, 336; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 255. — (2) Pogg. Ann. CI, 387; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CIV, 220; J. pr. Chem. LXXII, 46. Marignac (Arch. ph. nat. [nouv. pér.] I, 373) hält es für möglich, dafs das von Schneider zur Analyse verwendete oxals. Nickeloxydul etwas Oxalsäure, das oxals. Kobaltoxydul etwas kohlens. Salz oder basisches Salz zurückgehalten habe, und diese Verunreinigungen Ursache davon seien, dafs Schneider die Atomgewichte des Nickels und des Kobalts so ungleich und von den bisher angenommenen Zahlen abweichend gefunden. Marignac theilt einige von ihm selbst früher ausgeführte, noch nicht veröffentlichte Atomgewichtsbestimmungen mit, bei welchen in den, vorher wasserfrei gemachten schwefels. Salzen die Schwefelsäure bei sehr starker Glühhitze ausgetrieben oder in den Chlorüren der Chlorgehalt mittelst Silberlösung bestimmt wurde; er hatte Ni durch die Analyse des schwefels. Salzes = 29,2 bis 29,5, durch die des wasserfreien Chlorürs = 29,4 bis 29,64, Co durch die Analyse des schwefels. Salzes = 29,32 bis 29,38, durch die des wasserfreien Chlorürs = 29,36 bis 29,42, durch die des krystallisirten und dann bei 100° getrockneten Chlorürs (bei dieser Temperatur getrocknet ist dasselbe CoCl + HO) = 29,42 bis 29,51 gefunden.

Nickel. den, das ammoniakalische Filtrat mit Schwefelammonium ausgefällt, der Niederschlag mit stark verdünnter Salzsäure ausgewaschen, der aus Schwefelnickel und Schwefelkobalt bestehende Rückstand durch Königswasser zersetzt, der Abdampfrückstand der Lösung in etwas Salzsäure und vielem Wasser gelöst, aus dieser Lösung nach H. Rose's Verfahren durch Chlor und kohlens. Baryt das Kobalt abgeschieden, die abfiltrirte Nickellösung mittelst Schwefelsäure vom Baryt befreit, die Flüssigkeit zum Krystallisiren gebracht, die verdünnte und mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung der Krystalle durch kalt gesättigte Oxalsäurelösung gefällt und das oxals. Nickeloxydul mit kaltem Wasser andauernd gewaschen. In diesem Salz (es ist bei 100^0 in offenen Schalen getrocknet NiO, C_2O_3 + 3 HO) wurde der Kohlenstoffgehalt wie bei einer Elementaranalyse durch Verbrennen mit Kupferoxyd in einem langsamen Strome kohlensäurefreier Luft, der Nickelgehalt durch Erhitzen in einem Strom von trockener Luft (1), Reduction des erhaltenen Oxyds mittelst Wasserstoffgas und Erhitzen des Metalls bis zu oberflächlichem Zusammensintern bestimmt; aus dem Verhältniſs des Kohlenstoff- und des Nickelgehalts ergab sich in vier Versuchen Ni = 28,974 bis 29,056, im Mittel = 29,025.

Kobalt. In derselben Weise ermittelte Schneider auch das Atomgewicht des Kobalts. Reines oxals. Kobaltoxydul bereitete er durch Lösen von käuflichem s. g. reinem schwarzem Kobaltoxyd in Salzsäure, Abscheiden von etwas Kieselsäure durch Abdampfen der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser, Ueberführen des Kobaltgehalts des Filtrats in salzs. Roseokobaltiak, Reduction des letzteren durch reinen Wasserstoff, Lösen des reducirten Kobalts in Salzsäure, Krystallisirenlassen,

(1) Bei dem Erhitzen des wasserhaltigen oxals. Nickeloxyduls entweichen neben Kohlensäure auch geringe Mengen von Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd.

Fällen der Lösung der Krystalle mit kohlens. Natron, anhaltendes Digeriren des mit heifsem Wasser ausgewaschenen kohlens. Kobaltoxyduls mit überschüssiger wässeriger Oxalsäure, und vollständiges Auswaschen des oxals. Kobaltoxyduls. (Der bei Zusatz von Oxalsäure zu der salzs. oder schwefels. Lösung von Kobaltoxydul sich bildende Niederschlag hält bei dem Auswaschen etwas Salz- oder Schwefelsäure hartnäckig zurück.) In diesem Salz (in offenen Schalen bei 100° getrocknet ist es $CoO, C_2O_3 + 2HO$) wurde der Kohlenstoff- und der Metallgehalt in der oben angegebenen Weise bestimmt (1); das Verhältnifs beider ergab in vier Versuchen Co = 29,989 bis 30,015, im Mittel = 30,003.

Kobalt.

Ueber die Darstellung von reinen Kobaltverbindungen aus Speifskobalt, durch Ueberführen des Kobalts in s. g. salzs. Roseokobaltiak $Co_2Cl_3, 5NH_3$ oder in salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali (2), hat W. de Witt (3) Mittheilungen gemacht.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Die ammoniakalischen Kobaltverbindungen, welche bei Einwirkung der Luft auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltsalzen entstehen und bereits wiederholt der Gegenstand unserer Berichterstattung waren (4), sind von W. Gibbs und F. Genth (5) neuerdings einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden.

(1) Das oxals. Kobaltoxydul zerfällt beim Erhitzen in einem Luftstrom geradezu zu Kohlensäure und Metall. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 409 f. — (3) Im Ausz. aus dessen Inaugural-Dissertation (Göttingen 1857) in J. pr. Chem. LXXI, 239. — (4) Vgl. die Untersuchungen von Genth im Jahresber. f. 1851, 360, von Claudet daselbst, 361, von Fremy daselbst, 363 und f. 1852, 403, von Rogojski im Jahresber. f. 1852, 408 und f. 1854, 364, von Gregory im Jahresber. f. 1853, 372, von Weltzien im Jahresber. f. 1856, 400 und von Gentele daselbst, 401. — (5) Researches on the Ammonia-Cobalt-Bases (aus den Smithsonian Contributions to Knowledge), Washington 1856; Sill. Am. J. [2] XXIII, 234, 319, XXIV, 86; theilweise o. im Ausz. Chem. Gaz. 1857, 141, 165, 188, 250, 266, 883, 404; Ann. Ch. Pharm. CIV, 150, 295; J. pr. Chem. LXXII, 148; Chem. Centr. 1858, 129, 257.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Die früheren Untersuchungen ergaben, dafs Salze von Basen existiren, welche als Verbindungen von Kobaltsesquioxyd Co_2O_3 mit verschiedenen Mengen Ammoniak betrachtet werden können (1). So wurden als Roseokobaltiak- oder Roseokobaltsalze solche Salze unterschieden, welche die Base Co_2O_3, $5 NH_3$ in sich enthalten oder, wie das s. g. salzs. Salz, sich durch Vertretung des Sauerstoffs durch Chlor von ihr ableiten; so als Luteokobaltiak- oder Luteokobaltsalze solche Salze, welche die Base $Co_2O_3, \cdot 6 NH_3$ in sich enthalten oder sich von ihr ableiten. Nach Gibbs u. Genth sind als Roseokobaltsalze zwei verschiedene Arten von Salzen zusammengeworfen worden, welche Basen von gleicher Zusammensetzung Co_2O_3, $5 NH_3$ enthalten. Sie unterscheiden diese Salze als Roseokobalt- und Purpureokobaltsalze; in den neutralen Sauerstoffsalzen der ersteren sind nach ihnen 3, in denen der letzteren 2 Aeq. Säure enthalten.

Die *Roseokobalt-Salze*, welche Gibbs u. Genth als den passendsten Ausgangspunkt für die Darlegung der ammoniakalischen Kobaltverbindungen zuerst besprechen, sind meistens gut krystallisirbar, im Allgemeinen fast unlöslich in kaltem, ohne Zersetzung löslich in schwach angesäuertem warmem Wasser; sie zersetzen sich leicht bei dem Sieden der neutralen Lösungen, unter Ausscheidung des Hydrats eines höheren Kobaltoxyds und Entwickelung von Ammoniak; sie schmecken rein salzig, nicht metallisch; ihre Farbe wechselt zwischen Ziegel- und Kirschroth und sie zeigen gewöhnlich, doch in sehr verschiedenem Grade, Dichroïsmus. Trocken erhitzt werden sie leicht zersetzt, gewöhnlich unter Entwickelung von Ammoniak und Bil-

(1) Nach Gibbs u. Genth vereinigt sich Kobaltsesquioxyd, frisch bereitet mit starker Ammoniakflüssigkeit übergossen und wochenlang stehengelassen, mit dem Ammoniak, und bei nachherigem Kochen mit Salzsäure werden Purpureokobalt-, Luteokobalt- und Praseokobalt-Chlorid erhalten.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

dung eines Ammoniak- und eines Kobaltoxydulsalzes. Sie lassen sich meistens durch directe Oxydation ammoniakalischer Lösungen von Kobaltoxydulsalzen darstellen. — Das *Roseokobalt-Chlorid* bildet sich gewöhnlich bei Absorption des Sauerstoffs der Luft durch eine ammoniakalische Lösung von Chlorkobalt, unter erst brauner, dann rother Färbung derselben und manchmal (namentlich wenn das Chlorkobalt und das Ammoniak nicht ganz rein waren) unter Ausscheidung von etwas Kobaltsesquioxydhydrat; Anwesenheit von Chlorammonium in der Lösung ist zur Einleitung der Sauerstoffabsorption nicht erforderlich; in der gerötheten Flüssigkeit ist manchmal, namentlich wenn die Einwirkung des Sauerstoffs bei etwas erhöhter Temperatur statt hatte, statt des Roseokobalts das aus ihm leicht entstehende Purpureokobalt enthalten. Aus der gerötheten Lösung wird das Roseokobalt-Chlorid durch Zusatz von concentrirter Salzsäure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung als ziegelrother Niederschlag erhalten, welcher erst mit starker Salzsäure, dann mit eiskaltem Wasser gewaschen und durch Auspressen bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet wird (4). Es läfst sich nur schwierig bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in eiskaltem Wasser umkrystallisiren. Es ist $Co_2Cl_3, 5\ NH_3 + 2\ HO$. Es löst sich in kaltem und warmem Wasser mit dunkelrother Färbung; in der Lösung tritt namentlich bei dem Erhitzen nach Zusatz von etwas Salzsäure leicht Umwandlung zu dem isomeren Purpureokobalt-Chlorid ein, unter Uebergang der Färbung aus Dunkelroth in Violettroth (auch bei dem Aufbewahren des trockenen Roseokobalt-Chlorids tritt diese Umwandlung langsam ein); bei dem Kochen

(1) Roseokobalt-Chlorid wird auch aus der vollständig oxydirten ammoniakalischen Lösung von schwefels. oder salpeters. Kobaltoxydul, ferner auch aus den Lösungen des schwefels. und des salpeters. Roseokobalts durch kalte concentrirte Salzsäure gefällt, ist jedoch auf letztere Weise nur schwierig rein zu erhalten.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

einer reinen wässerigen Lösung scheidet sich unter Ammoniakentwickelung ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich $Co_3O_4 + x HO$, aus. Durch Erhitzen des Roseokobalt-Chlorids wurde manchmal das wasserfreie Oxyd Co_3O_4 in kleinen stahlgrauen sehr harten Octaëdern erhalten, die durch Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser nicht merklich angegriffen und nur bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure oder Schmelzen mit schwefels. Kali gelöst werden. Das Roseokobalt-Chlorid bildet mit den Chloriden electronegativer Metalle Doppelsalze; bezüglich des Verhaltens seiner Lösung gegen verschiedene Reagentien verweisen wir auf die Abhandlung. — *Schwefels. Roseokobalt* entsteht gewöhnlich (nicht immer) in einer ammoniakalischen Lösung von schwefels. Kobaltoxydul durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft, unter brauner und dann dunkelrother Färbung der Flüssigkeit, und wird aus dieser alsdann durch vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure als ziegelrothes krystallinisches Pulver gefällt (1), das mit kaltem Wasser ausgewaschen und unter Zusatz einer kleinen Menge Säure umkrystallisirt wird. Die kirschrothen Krystalle, $Co_2O_3, 5 NH_3, 3 SO_3 + 5 HO$, sind nach Dana's Bestimmung quadratische Combinationen $P . 2P . P\infty . 0P . \infty P . \infty P \infty$ ($P : P$ in den Endkanten $= 107^0 20'$, die Hauptaxe in $P = 1{,}0866$); das Salz ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wsser und krystallisirt bei dem Erkalten dieser Lösung; es löst sich in verdünntem wässerigem Ammoniak und krystallisirt aus der purpurrothen Lösung unverändert; bei dem Kochen der neutralen Lösung scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver, lufttrocken $Co_3O_4 + 3 HO$, aus, während schwefels. Luteokobalt in Lösung bleibt, das sich aber auch theilweise zersetzt. Ueber andere Zersetzungen vgl. unten, namentlich bei Luteokobalt-Salzen. — Bei der Oxydation einer ammoniaka-

(1) Fremy's Angabe, dafs hierbei ein saures Salz gefällt werde, fanden Gibbs u. Genth nicht bestätigt.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

lischen Lösung von salpeters. Kobaltoxydul an der Luft scheidet sich salpeters. Luteokobalt als glänzend gelber krystallinischer Niederschlag aus (häufig bilden sich auch die von Fremy als salpeters. Oxykobaltiak bezeichneten Krystalle, die später wieder verschwinden); die tief-weinrothe Flüssigkeit enthält *salpeters. Roseokobalt*, welches bei dem freiwilligen Verdunsten in rothen, auch in kaltem Wasser leicht löslichen Krystallen Co_2O_3, 5 NH_3, 3 NO_5 + 2 HO, nach Dana monoklinometrischen Combinationen $\infty P \infty . (\infty P \infty) . + P \infty . - P \infty . \infty P$ ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 103°, $\infty P \infty : + P \infty$ = 140°30′, $\infty P \infty : - P \infty$ = 136°), sich ausscheidet. Aus der Lösung dieser Krystalle wie auch aus der durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von salpeters. Kobaltoxydul erhaltenen rothen Flüssigkeit fällt Salpetersäure in der Kälte das gewässerte Salz als ziegelrothen Niederschlag, aber bei dem Kochen mit Salpetersäure entsteht wasserfreies salpetersaures Roseokobalt als violettrother krystallinischer Niederschlag. Dieses löst sich in verdünntem Ammoniak und die Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten rothe Krystalle von wasserfreiem Salz, nach Dana quadratische Combinationen $P . P \infty . \infty P . \infty P \infty . 3P3$ ($P : P$ in den Seitenkanten = 82°40′). Das wasserfreie Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser; in heifsem Wasser ist es löslicher, wird dann aber, wie auch die Lösung des wasserhaltigen Salzes bei dem Erhitzen, leicht zersetzt (Zusatz von wenig Salpetersäure verhindert diese Zersetzung). Bei dem Erhitzen des wasserfreien Salzes explodirt dasselbe, unter Hinterlassung eines wasserfreien schwarzen Kobaltoxyds und Entwickelung salpetriger Dämpfe. Die Lösung des salpeters. Roseokobalts in Wasser, dem viel salpeters. Ammoniak und etwas freies Ammoniak zugesetzt ist, giebt bei freiwilligem Verdunsten purpurrothe schuppige Krystalle, die bei dem Lösen in Wasser zersetzt werden und bei dem Kochen mit Salzsäure unter lebhaftem Aufbrausen eine purpurrothe Lösung, anschei-

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

nend von Purpureokobalt-Chlorid geben; nach Gibbs u. Genth ist die empirische Formel dieser Krystalle wahrscheinlich Co_2O_3, 5 NH_3, 2 NO_5 + 7 HO. — *Oxals. Roseokobalt* wird aus der Lösung des Chlorids alsbald, aus der des salpetersauren Salzes nur sehr langsam durch oxals. Ammoniak gefällt; es läfst sich durch Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Wasser reinigen. Die kirschrothen Krystalle (rhombische Prismen von etwa 101°48′ mit einem Brachydoma von 108°54′) sind Co_2O_3, 5 NH_3, 3 C_2O_3 + 6 HO; sie sind in reinem Wasser fast unlöslich. — Kobaltidcyankalium fällt aus einer Lösung von Roseokobalt-Chlorid oder wasserhaltigem salpeters. Roseokobalt (auch von Purpureokobalt-Chlorid) *Roseokobalt-Kobaltidcyanid* in kirschrothen Krystallen (anscheinend schief-rhombischen Prismen), Co_2Cy_3, 5 NH_3 + Co_2Cy_3 + 3 HO, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind, durch heifses rasch zersetzt werden. — *Roseokobalt-Ferridcyanid*, in entsprechender Weise mittelst Ferridcyankalium dargestellt, bildet einen orangerothen, aus deutlichen Kryställchen bestehenden Niederschlag Co_2Cy_3, 5 NH_3 + Fe_2Cy_3 + 3 HO, welcher auch in kaltem Wasser unlöslich ist, durch heifses unter Ammoniakentwickelung und Ausscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags zersetzt wird. — *Roseokobalt-Oxyd* läfst sich nur in Lösung erhalten, durch Zersetzung des Chlorids mittelst Silberoxyd oder besser (da das Chlorsilber in Lösungen von Roseokobalt-Chlorid löslich ist) des schwefels. Salzes in kalter wässeriger Lösung mittelst Barytwasser; die entstehende rothe Lösung schmeckt alkalisch, nicht metallisch, reagirt alkalisch, zieht aus der Luft Kohlensäure an, und zersetzt sich leicht.

Die *Purpureokobalt-Salze* finden sich häufig in oxydirten ammoniakalischen Lösungen von Kobaltoxydulsalzen; sie bilden sich häufig aus Roseokobaltsalzen durch Erhitzen oder Kochen mit starken Säuren, in reichlicher Menge auch bei Einwirkung von Säuren auf die Xanthokobalt-Salze. Ihre violette oder purpurne Färbung ist von der

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

dunkler rothen der Roseokobalt-Salze sehr verschieden; sie sind meist etwas weniger löslich als diese, meistens gut krystallisirend. Die neutralen Salze schmecken rein salzartig, nicht metallisch. Bei dem Erhitzen geben sie dieselben Zersetzungsproducte wie die Roseokobalt-Salze. Bei dem Kochen ihrer neutralen Lösungen wird Ammoniak entwickelt, ein dunkelgefärbtes Kobaltoxyd ausgeschieden und ein Ammoniaksalz gebildet. — *Purpureokobalt-Chlorid*, identisch mit Fremy's salzs. Roseokobaltiak, entsteht oft bei der Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Kobaltchlorür, bald allein, bald gemischt mit Roseokobalt-Chlorid (letzteres scheint sich stets zuerst zu bilden, bei etwas erhöhter Temperatur aber in Purpureokobalt-Chlorid überzugehen); Zusatz von Chlorammonium zu der ammoniakalischen Lösung von Kobaltchlorür ist für seine Bildung nicht nothwendig, jedoch vortheilhaft. Durch Kochen der oxydirten Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure und Umkrystallisiren des sich niederschlagenden carmoisinrothen Pulvers aus mit etwas Salzsäure angesäuertem siedendem Wasser wird das Purpureokobalt-Chlorid rein erhalten. Es läfst sich auch darstellen durch längeres Kochen von Xanthokobalt-Salzen, am besten des salpeters. Salzes, mit Salzsäure, wo das ursprünglich braungelbe Pulver zu einem lilafarbigen wird, das nach dem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit wiederholt mit siedendem Wasser zu behandeln ist bis dieses hell-purpurfarbig wird, dann in siedendem, mit etwas Salzsäure versetztem Wasser gelöst bei dem Abkühlen der Flüssigkeit kleine Krystalle von Purpureokobalt-Chlorid giebt. Letzteres resultirt auch aus allen Purpureokobalt-Salzen bei anhaltendem Kochen derselben mit Salzsäure. Es bildet kleine violettrothe oder purpurfarbige Krystalle, nach Dana quadratische Combinationen $P \cdot \infty P \infty \cdot P \infty$ ($P : P$ in den Seitenkanten 114°8′, in den Endkanten 107°12′; Länge der Hauptaxe in $P =$ 1,0916), von 1,802 spec. Gew. bei 23° und der Zusammensetzung Co_2Cl_3, $5\,NH_3$. Es ist fast unlöslich in kaltem,

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

ohne Zersetzung löslich in mit Salzsäure schwach angesäuertem siedendem Wasser; durch mehr Salzsäure und durch Chloralkalimetalle wird es aus den Lösungen in der Kälte langsam, beim Kochen rasch ausgefällt. Seine Lösung giebt mit Platinchlorid einen aus mikroscopischen platten Nadeln bestehenden braunrothen Niederschlag Co_2Cl_3, $5NH_3 + 2PtCl_2$, nach Zusatz von oxals. Ammoniak violettrothe Nadeln von *oxals. Purpureokobalt* Co_2O_3, $5NH_3$, $2C_2O_3 + 3HO$. — *Schwefels. Purpureokobalt* liefs sich nur als saures Salz erhalten; bei der Einwirkung von schwefels. (auch von salpeters.) Silberoxyd auf Purpureokobalt-Chlorid wurde das Roseokobalt-Salz erhalten. Das saure Purpureokobalt-Salz läfst sich darstellen durch Mischen des Chlorids mit so viel Vitriolöl, dafs ein dicker Taig entsteht, wobei die Masse schön purpurfarben wird und zuerst stark aufschwillt, Verdünnen der Lösung, wenn die Salzsäureentwickelung beendet ist, mit dem zweifachen Volum Wasser, und Abwaschen der nach einiger Zeit sich ausscheidenden violettrothen Nadeln mit wenig kaltem Wasser und Auspressen; oder durch Zusatz von so viel Vitriolöl zu schwefels. Roseokobalt, dafs bei 100° eine ölige Flüssigkeit entsteht, 1- bis 2stündiges Digeriren derselben mit der Vorsicht, dafs sich kein Sauerstoff entwickele, Verdünnen der abgekühlten purpurrothen Lösung mit dem gleichen Volum Wasser, und Krystallisirenlassen. Es bildet rothe prismatische Krystalle, nach Dana rhombische, hemiëdrisch ausgebildete Combinationen $\infty P \,.\, \infty\breve{P}\infty \,.\, {}^1/_2\breve{P}\infty \,.\, \frac{\bar{P}2}{2} \,.\, \infty\bar{P}2$ ($\infty P : \infty P = 106^0$, ${}^1/_2\breve{P}\infty : {}^1/_2\breve{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 122^0 42'$), Co_2O_3, $5NH_3$, $4SO_3 + 5HO$; es schmeckt und reagirt sauer, löst sich leicht in Wasser, wird aber namentlich bei dem langsamen Verdunsten einer heifs bereiteten Lösung leicht zu schwefels. Roseokobalt und freier Schwefelsäure zersetzt. — Bei mehrstündigem Kochen von schwefels. Roseokobalt mit überschüssiger Oxalsäurelösung entsteht eine hellrothe Flüssigkeit, die bei dem

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Verdampfen ziegelrothe undeutliche Nadeln von saurem *oxal-schwefels. Purpureokobalt*, Co_2O_3, $5NH_3$, $2SO_3$, $2C_2O_3 + 3HO$, giebt; die Lösung derselben wird bei Zusatz von Ammoniak violettroth, und die genau neutralisirte Flüssigkeit giebt bei dem Verdunsten das neutrale Salz in prismatischen Krystallen Co_2O_3, $5NH_3$, SO_3, $C_2O_3 + 7HO$, die schwerer löslich in Wasser sind als das saure Salz und sich bei dem Kochen leicht zersetzen. — Durch Zersetzung des sauren schwefels. Salzes mittelst Barytwasser oder des Chlorids mittelst Silberoxyd in der Kälte erhält man *Purpureokobalt-Oxyd* in violettrother Lösung, welche die Kohlensäure aus der Luft rasch anzieht und sich bei dem Concentriren zersetzt.

Die gelben oder braungelben *Luteokobalt-Salze* sind im Allgemeinen gut krystallisirbar, leichter in Wasser löslich als die Roseokobaltsalze, geben braungelbe Lösungen; sie sind bei Gegenwart von Säuren sehr beständig, werden aber bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt; in neutralen oder alkalischen Lösungen werden sie bei dem Kochen leicht zersetzt. Sie bilden sich manchmal bei directer Oxydation ammoniakalischer Kobaltlösungen, häufig auch, obgleich ihre Base mehr Ammoniak enthält als die der Roseokobalt- und Purpureokobalt-Salze, als Zersetzungsproducte der letzteren. Die Sauerstoffsalze enthalten, wie Fremy gefunden, die Basis Co_2O_3, $6NH_3$ und 3 Aeq. Säure. — *Luteokobalt-Chlorid* bildet sich manchmal bei der Oxydation einer mit einer grofsen Menge grob gepulverten Chlorammoniums versetzten ammoniakalischen Lösung von Chlorkobalt an der Luft (in anderen Fällen bilden sich Roseokobalt- und Purpureokobalt-Chlorid), fast stets, wenn die ammoniakalische Lösung aufser Chlorkobalt auch schwefels. Kobaltoxydul enthält; es entsteht im letzteren Falle ein Chlor und Schwefelsäure enthaltendes Salz, das mit Salzsäure und Chlorbaryum gekocht eine Lösung von Luteokobalt-Chlorid giebt. Letzteres Salz, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, bildet bräunlich-orangefarbene Krystalle Co_2Cl_3, $6NH_3$,

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

von 1,7016 spec. Gew.; die rhombischen Krystalle zeigen nach Dana die Flächen $\infty P \,.\, 0P \,.\, \breve{P}\infty \,.\, 3\mathring{P}\infty$, nur an Einer Seite der Makrodiagonale zwei Flächen $\infty\breve{P}3$, und von $^3/_2P$ vier in Einer Zone liegende Flächen ($\infty P : \infty P = 113^0 16'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 112^0 2'$, $3\breve{P}\infty : 3\mathring{P}\infty$ daselbst $= 52^0 26'$). Es löst sich leicht in siedendem Wasser und scheidet sich bei dem Abkühlen der Lösung gröfstentheils wieder aus; es wird aus der Lösung durch Salzsäure und Chloralkalimetalle unverändert gefällt, durch kochende Ammoniakflüssigkeit wird es langsam unter Bildung von Chlorammonium und einem dunkelbraunen Kobaltoxyd zersetzt. Bei der Mischung concentrirter Lösungen von Luteokobalt- und von Platinchlorid werden orangefarbene Nadeln $Co_2Cl_3,\ 6NH_3 + 3PtCl_2 + 6HO$, bei der Mischung verdünnterer Lösungen gelbe Nadeln $Co_2Cl_3,\ 6NH_3 + 3PtCl_2 + 21HO$ ausgeschieden. Die gelben Nadeln bilden sich auch bei dem Krystallisiren einer Lösung der orangefarbenen in vielem heifsem Wasser; sie sind nach Dana anscheinend monoklinometrische Combinationen $\infty P \,.\, \infty P\infty \,.\, 0P$ ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 107^0 10'$, $0P : \infty P\infty = 114^0 15'$; häufig sind Zwillingskrystalle mit $0P$ als Zusammensetzungsfläche). Goldchlorid giebt mit Luteokobalt-Chlorid einen aus kleinen körnigen Krystallen bestehenden gelben Niederschlag $Co_2Cl_3,\ 6NH_3 + AuCl_3$. — Aus Luteokobalt-Lösungen fällt Jodkalium *Luteokobalt-Jodid* als gelben Niederschlag $Co_2J_3,\ 6NH_3$, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem ziemlich löslich ist und bei dem Verdunsten letzterer Lösung sich in braungelben Krystallen ausscheidet; Bromkalium fällt *Luteokobalt-Bromid* als dunkler-gelben, sonst sich ebenso verhaltenden Niederschlag; Kobaltidcyankalium fällt *Luteokobalt-Kobaltidcyanid* als gelblich-fleischfarbenen, aus mikroscopischen schief-rhombischen Kryställchen bestehenden Niederschlag $Co_2Cy_3,\ 6NH_3 + Co_2Cy_3 + HO$; Ferridcyankalium fällt einen orangegelben, unter dem Mikroscop dieselben Formen zeigenden

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Niederschlag. — *Schwefels. Luteokobalt* wird gemischt mit Luteokobalt-Chlorid leicht erhalten bei dem Stehenlassen einer mit einem grofsen Ueberschufs von grob gepulvertem Chlorammonium versetzten ammoniakalischen Lösung von schwefels. Kobaltoxydul und Chlorkobalt an der Luft; es wird aus der an dem Boden des Gefäfses sich absetzenden Krystallmasse dargestellt durch Lösen derselben in heifsem Wasser, Digeriren des mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzten Filtrats mit schwefels. Silberoxyd; und Krystallisirenlassen der abfiltrirten und eingedampften Flüssigkeit. Es bildet sich auch (doch nicht immer) bei Einwirkung von starker Ammoniakflüssigkeit auf schwefels. Roseokobalt (einfach durch Aufnahme von $1\,NH_3$), ferner als Zersetzungsproduct des schwefels. Roseokobalts (1). Die weingelben Krystalle des schwefels. Luteokobalts sind Co_2O_3, $6\,NH_3$, $3\,SO_3 + 5\,HO$ (im leeren Raum oder in trockener Luft verlieren sie $4\,HO$). Nach Dana sind sie rhombische Combinationen, $\infty P \,.\, 0P \,.\, {}^3/_4P \,.\, {}^3/_2P \,.\, 3\bar{P}\infty \,.\, \breve{P}\infty$, auch mit $3\breve{P}\infty$, oder $\infty\breve{P}\,{}^3/_2 \,.\, \bar{P}\infty \,.\, 3\breve{P}\infty$, auch mit $0P$ und $\breve{P}\infty$; die Pyramiden treten parallelflächig-hemiëdrisch auf (wie monoklinometrische Hemipyramiden und wie wenn die Makrodiagonale eine Klinodiagonale wäre) und auch die bra-

(1) Bei dem Kochen einer reinen Lösung von schwefels. Roseokobalt wird Ammoniak entwickelt, ein dunkelgefärbtes Kobaltoxyd niedergeschlagen, und schwefels. Ammoniak und schwefels. Luteokobalt bleiben in Auflösung. Bei vorsichtigem Erhitzen des trockenen schwefels. Roseokobalts (am besten in einem Kolben im Oelbad bei der Temperatur des schmelzenden Blei's; die Erhitzung darf nicht bis zur Verflüchtigung von schwefels. Ammoniak gesteigert werden) entweicht Ammoniak und die (stets umzurührende) Masse wird purpurlilafarbig; wird dieselbe dann in heifsem Wasser gelöst und die purpurrothe Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein orangefarbener, schwefels. Luteokobalt und Luteokobalt-Chlorid enthaltender Niederschlag aus, der in der oben angegebenen Weise in reines schwefels. Luteokobalt übergeführt wird; die überstehende Flüssigkeit enthält Luteokobalt- und Purpureokobalt-Chlorid nebst einer lauchgrünen krystallisirbaren, von Gibbs u. Genth noch nicht genauer untersuchten Substanz, deren Base sie vorläufig als *Praseokobalt* bezeichnen.

chydiagonalen Domen zeigen sich hemiëdrisch, mit je nur zwei Flächen an Einer Seite des makrodiagonalen Hauptschnitts auftretend; es ist $\infty P : \infty P = 113^0 38'$ und $66^0 22'$, $\infty \mathring{P}\, ^3/_2 : \infty \breve{P}\, ^3/_2 = 88^0 44'$ und $91^0 16'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 112^0 8'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ daselbst $= 88^0 22'$. Gibbs u. Genth betrachten das schwefels. Luteokobalt als mit dem Chlorid isomorph; beide Salze können nach allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren. Ebenso kann nach ihnen das Chlorid mit dem *chroms. Luteokobalt* zusammenkrystallisiren, welches aus Luteokobalt-Lösungen (rein nur aus der des salpeters. Salzes) durch einfach-chroms. Kali als gelber Niederschlag gefällt wird, dessen Lösung in heifsem Wasser braungelbe Krystalle giebt. — *Salpeters. Luteokobalt* bildet sich fast stets bei der Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von salpeters. Kobaltoxydul und scheidet sich in orangefarbenen Krystallblättchen ab. Die überstehende Flüssigkeit ist gewöhnlich roth und enthält salpeters. Roseokobalt. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz bildet kleine Krystalle, nach Dana quadratische Formen, $P . 3P . 0P$ ($P : P$ in den Seitenkanten $= 110^0 20'$, $3P : 3P$ daselbst $= 153^0 52'$, Länge der Hauptaxe in $P = 1{,}0161$), Co_2O_3, $6NH_3$, $3NO_5$. — Oxals. Ammoniak fällt aus der Lösung eines Luteokobaltsalzes *oxals. Luteokobalt* als röthlichgelben, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Oxalsäurelösung leicht löslich ist; letztere Lösung giebt weingelbe prismatische, an der Luft verwitternde Krystalle Co_2O_3, $6NH_3$, $3C_2O_3 + 4HO$. Ein saures Salz liefs sich nicht erhalten. — Durch Zersetzung einer Lösung des Chlorids mittelst kohlens. Silberoxyds wird eine gelbe Flüssigkeit erhalten, die bei dem Verdunsten bräunlich-gelbe Krystalle von neutralem *kohlens. Luteokobalt* giebt; die Krystalle, wahrscheinlich Co_2O_3, $6NH_3$, $3CO_2 + 7HO$, sind rhombische Combinationen $\infty P . \infty \breve{P}\infty . \mathring{P}\infty$ ($\infty P : \infty P = 116^0 50'$, $\mathring{P}\infty : \mathring{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 114^0 16'$); hatte die Luft zu der Lösung Zutritt, so sind sie gewöhnlich mit Krystallen des sauren

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Salzes gemengt. Letzteres scheidet sich bei dem Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des neutralen Salzes in Form grofser braunrother Krystalle, Co_2O_3, $6NH_3$, $3CO_2 + HO$, $CO_2 + 5HO$, aus, welche nach Dana monoklinometrische Combinationen, mit den Flächen $\infty P . \infty P\infty . (\infty P\infty) . 0P . - P . + 2P\infty$, sind ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 85^0 54'$, $0P : \infty P = 102^0 20'$, $0P : \infty P\infty = 71^0 44'$, $0P : - P = 139^0 50'$, $0P : + 2P\infty = 111^0 46'$). — Bei Zersetzung einer Lösung des schwefels. Salzes mittelst Barytwasser entsteht eine braungelbe, alkalisch schmeckende und reagirende, Kohlensäure aus der Luft absorbirende Lösung von *Luteokobalt-Oxyd*, die sich bei dem Abdampfen unter Entwickelung von Ammoniak und Ausscheidung eines schwarzen Pulvers zersetzt.

Xanthokobalt-Salze entstehen bei dem Einleiten des aus Salpetersäure und Stärkmehl oder Sägespähnen entwickelten Gases, welches neben Kohlensäure, Stickoxyd und salpetriger Säure wohl hauptsächlich Untersalpetersäure enthält, zu ammoniakalischen Lösungen (1) von Kobaltsalzen, oder zu neutralen, sauren oder ammoniakalischen Lösungen von Roseokobalt- oder Purpureokobalt-Salzen. Jenes Gas wird absorbirt, Dämpfe von kohlens. Ammoniak zeigen sich, die Flüssigkeit wird allmälig dunkel-röthlichbraun und scheidet

(1) Bei dem Einleiten der salpetrigen Dämpfe in eine saure, Kobalt und Ammoniak enthaltende Lösung scheidet sich ein krystallinisches gelbes Salz aus, die dem salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali (vgl. Jahresber. f. 1855, 409 f.) entsprechende Ammoniakverbindung. Bezüglich des schon früher (vgl. Jahresber. f. 1855, 808) gemachten Vorschlags, das Kobalt in Form des salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali's abzuscheiden und zu bestimmen, empfehlen Gibbs u. Genth, nicht dieses Salz, nach Stromeyer Co_2O_3, $2NO_3 + 3(KO, NO_3) + 2HO$, selbst zu wägen, sondern es nach dem Trocknen sammt dem Filter zu verbrennen, den Rückstand mit etwas Schwefelsäure befeuchtet bis zum beginnenden Glühen zu erhitzen, und aus dem Gewicht des Salzgemenges $2(CoO, SO_3) + 3(KO, SO_3)$ die Menge des darin enthaltenen Kobalts zu berechnen. Das gelbe Kalisalz ergab so 13,66 pC. Kobalt, während sich nach Stromeyer's Formel 13,63 berechnen.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

dann bei dem Abkühlen gewöhnlich ein Xanthokobalt-Salz aus. Die Xanthokobalt-Salze sind braungelb, in Wasser löslicher als die vorhergehenden Salze (die verdünnten Lösungen sind gelb, die concentrirten dunkelbraun); sie werden bei dem Kochen der Lösungen, doch manchmal nur schwierig, zersetzt (manchmal tritt auch schon unterhalb des Siedepunkts Zersetzung ein), unter Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung eines schweren dunklen Pulvers; diese Zersetzung wird durch Zusatz weniger Tropfen Essigsäure verhindert, aber bei Zusatz einer geringen Menge einer unorganischen Säure wird Stickoxydgas entwickelt und ein Purpureokobalt-Salz gebildet, das von dem noch unzersetzten Xanthokobalt-Salz nur schwierig zu trennen ist. Gibbs u. Genth halten es, namentlich in Berücksichtigung der Bildung der Xanthokobalt-Salze aus Roseokobalt- und Purpureokobalt-Salzen und des Uebergangs der Xanthokobalt-Salze in Purpureokobalt-Salze unter Entwicklung von Stickoxyd, für wahrscheinlich, dafs für die Xanthokobalt-Salze eine Base Co_2O_3, 5 NH_3, NO_2 anzunehmen ist; sie machen indessen darauf aufmerksam, dafs alle untersuchten Salze mindestens noch 1 HO enthalten und die Formel der Base, da hier über die Anwesenheit von 1 Aeq. Wasserstoff kaum durch die ohnehin schwierige Analyse entschieden werden kann, auch Co_2O_3, 5 NH_3, NO_3 sein könne, in welchem Falle die im folgenden beschriebenen Salze 1 HO weniger enthalten würden als hier angegeben ist. — *Schwefels. Xanthokobalt* läfst sich durch Einleiten der wie oben angegeben entwickelten salpetrigen Dämpfe in eine ammoniakalische Lösung von schwefels. Kobaltoxydul leicht darstellen; der sich dunkel-braungelb färbenden Flüssigkeit ist wiederholt Ammoniak zuzusetzen, so dafs sie stets stark alkalisch reagirend bleibt; die sich oft schon während des Einleitens von Gas oder nach beendigter Operation bei dem freiwilligen Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit ausscheidenden braungelben Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

heifsem Wasser, das mit etwas Essigsäure angesäuert ist, gereinigt. Das Salz krystallisirt in dünnen, anscheinend rhombischen Platten, Co_2O_3, 5 NH_3, NO_2, 2 SO_3 + HO; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von nur wenig Stickoxyd zu einer rothen öligen Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser reichlich Stickoxyd entwickelt, während die rückständige rothe Flüssigkeit hauptsächlich schwefels. Kobaltoxydul-Ammoniak, meist auch etwas saures schwefels. Purpureokobalt gelöst enthält. — *Salpeters. Xanthokobalt* läfst sich ebenso darstellen durch Einleiten der salpetrigen Dämpfe in eine ammoniakalische Lösung von salpeters. Kobaltoxydul, oder auch durch Einleiten derselben in (zweckmäfsig mit etwas Ammoniak versetzte) Lösungen der Chloride, schwefels. oder salpeters. Salze von Roseokobalt oder Purpureokobalt. Die sich aus der, zuletzt orangefarben werdenden Flüssigkeit ausscheidenden Krystalle sind hell-braungelbe quadratische Pyramiden (P : P in den Seitenkanten = 100°45′ bis 101°15′), Co_2O_3, 5 NH_3, NO_2, 2 NO_5 + HO. — *Xanthokobalt-Chlorid* liefs sich nach den oben angegebenen Weisen nicht darstellen, leicht aber durch Zersetzen einer Lösung des schwefels. Salzes mittelst Chlorbaryum und Eindampfen des mit einigen Tropfen Essigsäure versetzten Filtrats in gelinder Wärme; es bildet braungelbe irisirende Krystalle Co_2OCl_2, 5 NH_3, NO_2 + HO. Seine Lösung giebt auf Zusatz von Goldchlorid ein Doppelsalz in gelben Nadeln, das aus heifsem Wasser umkrystallisirt braungelbe irisirende Prismen Co_2OCl_2, 5 NH_3, NO_2 + $AuCl_3$ + 2 HO darstellt; auf Zusatz von Platinchlorid ein orangegelbes, in Wasser schwer lösliches, aus heifser verdünnter Salzsäure umkrystallisirbares Doppelsalz Co_2OCl_2, 5 NH_3, NO_2 + 2 $PtCl_2$ + 2 HO; auf Zusatz von Quecksilberchlorid ein Doppelsalz in Form blafs-bräunlichgelber Blättchen, die durch Umkrystallisiren aus heifsem, etwas angesäuertem Wasser braungelbe Nadeln geben (beiden Formen scheint die Zusammensetzung Co_2OCl_2, 5 NH_3, NO_2 + 4 HgCl + 2 HO zuzukommen). — Ferro-

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

cyankalium fällt aus einer Lösung des salpeters. Salzes (die des schwefels. oder salzs. Salzes trübt es nur) *Xanthokobalt-Ferrocyanid* in orangerothen prismatischen Krystallen Co_2OCy_2, $5 NH_3$, $NO_2 + FeCy + 7 HO$, welche leicht und unter theilweiser Zersetzung Wasser verlieren, in kaltem Wasser unlöslich sind, durch warmes zersetzt werden. — Aus einer Lösung des salzs., salpeters. oder schwefels. Salzes scheidet sich nach Zusatz von oxals. Ammoniak bald *oxals. Xanthokobalt* in gelben spiefsigen Krystallen Co_2O_3, $5 NH_3$, NO_2, $2 C_2O_3 + 5 HO$ aus, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem nur wenig löslich sind; bei dem Kochen der Lösung tritt rasch Zersetzung ein.

Bezüglich der Constitution der ammoniakalischen Kobaltbasen erklären sich Gibbs und Genth gegen die Ansicht, dieselben seien als substituirte Ammoniummolecule aufzufassen oder als Oxyde R_2O_3, in welchen das Metall durch ein substituirtes Ammoniummolecul vertreten ist (1). Sie theilen im Wesentlichen Claus' Ansicht (2), in solchen Basen und ihren Salzen sei als Radical ein mit Ammoniak (und in den Xanthokobaltsalzen zugleich mit Stickoxyd) gepaartes Metall anzunehmen; so z. B., entsprechend Co_2 in Co_2O_3 oder Co_2Cl_3, $5 NH_3 \frown Co_2$ in den Roseokobalt- und in den Purpureokobalt-Salzen, $6 NH_3 \frown Co_2$ in den Luteokobalt-Salzen, $NO_2 \frown 5 NH_3 \frown Co_2$ in den Xanthokobalt-Salzen. Zur Erklärung, wefshalb in den neutralen Sauerstoffsalzen der Purpureokobalt- und der Xanthokobalt-Salze nur 2 Aeq. Säure enthalten sind, sprechen Gibbs u. Genth die Vermuthung aus, es mögen hier die primären Radicale mit 1 Aeq. Sauerstoff zu einem secundären, dem Uranyl vergleichbaren Radical vereinigt sein, und der aufserhalb des Radicals stehende Rest des Sauerstoffs (2 Aeq.) in dem Oxyd des basischen Character des letzteren bedingen; sie nehmen in den Purpureokobalt-Salzen ein Oxyd $5 NH_3 \frown Co_2O$, O_2, in

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 400. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 313 ff.

den Xanthokobalt-Salzen ein Oxyd $NO_2 \frown 5\,NH_3 \frown Co_2O, O_2$ an. Sie entwickeln diese Betrachtungsweise ausführlich und suchen zu zeigen, wie für viele ammoniakalische Metallverbindungen, namentlich die Verbindungen der verschiedenen Platinbasen, solche gepaarte Radicale angenommen werden können.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Gibbs u. Genth haben über das Verhalten der schwefligen Säure gegen Roseokobalt- und Purpureokobalt-Salze einige Angaben mitgetheilt, ohne indessen die hier entstehenden Producte eingehenderer Untersuchung zu unterwerfen. Ausführlich ist dieser Gegenstand von Künzel (1) bearbeitet worden. Künzel bezeichnet die Basen, welche Kobaltoxyd Co_2O_3 und Ammoniak enthalten, allgemein als *Aminkobaltsesquioxyde*, als *Pentaminkobaltsesquioxyd* die Base Co_2O_3, $5\,NH_3$, ohne für diese den von Gibbs u. Genth gemachten Unterschied zwischen Roseokobalt- und Purpureokobalt-Verbindungen zu berücksichtigen. — Bei dem Zusammenbringen ammoniakalischer Lösungen von salpeters. oder schwefels. Aminkobaltsesquioxyden oder von Aminkobaltsesquichloriden mit schwefliger Säure oder schwefligs. Ammoniak findet eine Zersetzung der angewendeten Aminkobalt-Verbindung statt, meist jedoch ohne Desoxydation des Kobaltsesquioxydes; es bilden sich schwefligs. Aminkobaltsesquioxyde von wechselnder Zusammensetzung in Bezug auf die Verhältnisse zwischen Ammoniak, Kobaltsesquioxyd und Säure, zugleich aber salpeters., schwefels. oder salzs. Ammoniak. Die so entstehenden Verbindungen sind theilweise sehr leicht zersetzbar, und ihre Trennung und Reindarstellung bietet meistens grofse Schwierigkeiten. Für die von Künzel specieller beschriebenen Verbindungen diente die von ihm als Pentaminkobaltsesquichlorid bezeichnete Verbindung — Fremy's salzs. Roseokobaltiak, Gibbs u. Genth's Purpureokobalt-Chlorid — als Ausgangspunkt; für die Zusammensetzung dieser Verbindung bestätigte er

(1) J. pr. Chem. LXXII, 209; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 193.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

die Formel Co_2Cl_3, $5\,NH_3$. — Wird in einem verschliefsbaren Kölbchen eine concentrirte Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid in mit etwas Ammoniak versetztem Wasser mit so viel saurem schwefligs. Ammoniak zusammengebracht, dafs die Flüssigkeit weder nach schwefliger Säure noch nach Ammoniak riecht, so geht ihre Farbe aus roth in dunkelgelb über und es scheidet sich *schwefligs. Triaminkobaltsesquioxyd* ab, je nach der Concentration und Temperatur der Flüssigkeit als gelbes Pulver oder in Krystallnadeln; diese Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser und wird bei längerem Kochen mit Wasser langsam zersetzt; sie hat die Zusammensetzung Co_2O_3, $3\,NH_3$, $3\,SO_2 + HO$; ihre Bildung erklärt Künzel durch die Gleichung: $Co_2Cl_3, 5\,NH_3 + NH_3 + 3\,HO + 3\,(NH_4O, 2\,SO_2) = (Co_2O_3, 3\,NH_3, 3\,SO_2 + HO) + 3\,NH_4Cl + 3\,(NH_4O, SO_2)$. — Bei dem Einleiten von schwefligs. Gas durch eine verdünnte ammoniakalische Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid geht die Farbe von Roth in Gelb (wo sich manchmal die vorhergehende Verbindung ausscheidet) und dann in Braunroth über und nun bildet sich ein brauner schwerer körnig-amorpher Niederschlag von *schwefligs. Pentamindikobaltsesquioxyd*, $2\,Co_2O_3$, $5\,NH_3$, $6\,SO_2 + 9\,HO$; auch diese Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser und wird bei dem Kochen mit Wasser allmälig zersetzt; sie bildet sich auch bei dem Zuleiten von schwefliger Säure zu in Wasser suspendirtem schwefligs. Triaminkobaltsesquioxyd; letzteres Salzes scheidet sich aus, wenn die von dem schwefligs. Pentamindikobaltsesquioxyd abgegossene braune, stark nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt wird. — Als eine Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid in Wasser, dem sehr wenig Ammoniak zugesetzt worden war, mit saurem schwefligs. Ammoniak bis zum deutlichen Geruch nach schwefliger Säure versetzt und die dunkelbraune Lösung in verschlossenem Gefäfs längere Zeit stehen gelassen wurde, bildeten sich braune, in Wasser fast unlösliche Octaëder von *schwefligs. Diaminkobaltsesquioxyd* Co_2O_3, $2\,NH_3$, $3\,SO_2 + 5\,HO$. —

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Wird zu einer Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid in vielem Ammoniak nur so viel schweflige Säure geleitet, dafs noch viel Ammoniak frei bleibt, so erhält man eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit, die bei sehr allmäliger Einwirkung von Luft braungelbe oder gelbe Krystalle absetzt, bei rascher Einwirkung der Luft (durch Aussetzen an dieselbe in flachen Gefäfsen oder wiederholtes Umgiefsen) sich unter Abscheidung eines gelben Pulvers rasch trübt. Die so erhaltenen krystallinischen Producte enthalten alle eine Sauerstoffverbindung des Schwefels, Ammoniak, Kobaltoxyd und auch Chlor, aber in wechselnden Mengen; sie scheinen Gemenge von Verbindungen zu sein, die sich ihrer Leichtzersetzbarkeit wegen nicht von einander trennen liefsen. Eine constant zusammengesetzte Verbindung wurde erhalten durch Auflösen dieser Producte in einer warmen Mischung von Ammoniak und verdünntem Weingeist, und Abkühlen des Filtrats; es scheiden sich gelbe seideglänzende, sehr leichte und feine Lamellen ab, die in Wasser und Ammoniak mit gelber Farbe löslich sind (durch Einwirkung der Luft auf die Lösung und durch Kochen wird Zersetzung bewirkt) und nach Künzel *unterschwefels. Tetraminkobaltsesquioxyd*, Co_2O_3, $4\,NH_3$, $2\,S_2O_5$, sind. — Eine der Luft so lange dargebotene ammoniakalische Lösung von salpeters. Kobaltoxydul, dafs sie dunkelolivenbraun geworden ist und also Fremy's Oxykobaltiak enthält, wird bei Zusatz einer Lösung von salpeters. Ammoniak (1) bald intensiv gelb und es scheidet sich ein sehr lockerer gel-

(1) Oder von salpetrigs. Ammoniak? Künzel giebt zur Erklärung der Bildung der von ihm als basisch-salpeters. Pentaminkobaltsesquioxyd bezeichneten Verbindung, von Fremy's Formel des salpeters. Oxykobaltiaks (Jahresber. f. 1852, 405) ausgehend, die Gleichung: $2\,(2\,CoO_2, 5\,NH_3, 2\,NO_5) + NO_3 = 2\,(Co_2O_3, 5\,NH_3), 5\,NO_5$. Er fand in dieser Verbindung, im Mittel mehrerer Analysen, 19,50 pC. Kobalt, 34,56 Stickstoff im Ganzen, 27,77 Ammoniak entsprechend 4,90 Wasserstoff. Gibbs u. Genth fanden in der als salpeters. Xanthokobalt bezeichneten Verbindung (vgl. S. 241) 18,74 pC. Kobalt, 35,50 Stickstoff, 5,11 Wasserstoff.

ber krystallinischer Niederschlag aus, *basisch-salpeters. Pentaminkobaltsesquioxyd* $2(Co_2O_3, 5 NH_3), 5 NO_5$, der in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich ist, in kochendem Wasser langsam zersetzt wird, von kalter concentrirter Salpetersäure gelöst wird, mit concentrirter Schwefelsäure stark erwärmt salpetrige Säure entwickelt und eine intensiv purpurrothe Lösung giebt, beim Erhitzen schmilzt und sich dann unter lebhafter Verpuffung zersetzt.

Kupfer.

Zur billigen Darstellung von nicht krystallinischem Kupferpulver empfiehlt R. Wagner (1), eine concentrirte Kupfervitriollösung durch Kochsalz zu Kupferchlorid umzuwandeln, die von dem auskrystallisirten schwefels. Natron abgegossene Chloridlösung mit Kupferfeile zu digeriren, bis alles Kupfer sich als Chlorür abgeschieden, dieses mit siedender Kali- oder Natronlauge zu behandeln, das ausgeschiedene gelbe Oxydul sofort mit siedender verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen und das Kupferpulver nach schnellem Auswaschen und Abpressen zwischen Fliefspapier in einer Wasserstoffatmosphäre bei 50 bis 60° zu trocknen.

Kupferverbindungen.

Harms (2) fand für das aus der Lösung von schwefels. Kupferoxyd durch überschüssiges Kali gefällte und über Schwefelsäure getrocknete *Kupferoxydhydrat* die Zusammensetzung CuO, HO bestätigt; bei längerem Auswaschen wird dieses Hydrat beständiger und kann nun in indifferenten Flüssigkeiten bis über 100° ohne Aenderung der Farbe und Zusammensetzung erhitzt werden; die aus dem frischgefällten Hydrat durch Erhitzen in der Flüssigkeit entstehende dunkelbraune Substanz ist nach Harms nicht wasserfreies Kupferoxyd, sondern ein Hydrat 3 CuO, HO.

Nach E. Schweizer's (3) Beobachtung besitzt wässe-

(1) Bayr. Kunst- und Gewerbeblatt 1857, 81; N. Jahrb. Pharm. VII, 270; Dingl. pol. J. CXLV, 313. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXXIX, 85; Chem. Centr. 1857, 110. — (3) Aus d. Vierteljahrsschr. der Züricher naturf. Gesellsch. in J. pr. Chem. LXXII, 109; Dingl. pol. J. CXLVI, 361; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 49.

Kupferverbindungen.

riges *Kupferoxyd-Ammoniak* (er bereitete dieses durch Auflösen von basisch-unterschwefels. oder basisch-schwefels. Kupferoxyd in concentrirter Ammoniakflüssigkeit) das Vermögen, bei gewöhnlicher Temperatur Pflanzenfaser aufzulösen. Baumwolle wird in der blauen Flüssigkeit bald gallertartig und bildet dann eine fast klare blaue Lösung, die mit Wasser verdünnt filtrirbar ist; Salzsäure fällt aus dem Filtrat einen voluminösen weifsen Niederschlag, welcher desorganisirte aber in ihrer chemischen Natur nicht wesentlich veränderte Cellulose zu sein scheint (er färbt sich, vollständig ausgewaschen, auf Zusatz von Jodkalium und dann von etwas Chlorwasser braun); bei 100° getrocknet wird dieser Niederschlag zu einer hornartigen durchscheinenden spröden Masse. Auch Papier und Leinwand lösen sich, doch langsamer als die Baumwolle, in dem wässerigen Kupferoxyd-Ammoniak. Seide löst sich darin noch schneller als Baumwolle (Säuren fällen aus der filtrirten klaren Lösung ebenfalls einen gallertartigen Körper), Wolle nur bei dem Erwärmen vollständig; Haare werden darin allmälig zerstört ohne dafs völlige Auflösung stattfindet; thierische Blase quillt darin anfangs nur auf, löst sich aber nach einiger Zeit ebenfalls. Stärkmehl wird von jener Flüssigkeit nicht gelöst; bei dem Erhitzen bildet sich unter Entfärbung der Flüssigkeit ein blauer Kleister. — C. Cramer (1) fand bei Untersuchungen, die er über das Verhalten des Kupferoxyd-Ammoniaks zur Pflanzenzellmembran, zu Stärkmehl, Inulin, zum Zellenkern und zum Primordialschlauch anstellte, Schweizer's Beobachtungen bestätigt. Wir heben aus seinen Mittheilungen nur hervor, dafs das wässerige Kupferoxyd-Ammoniak nur frisch bereitet seine ganze Wirksamkeit zeigt, diese aber namentlich bei öfterem Luftzutritt theilweise einbüfst; dafs nach späteren Beobachtungen Schweizer's Schiefsbaumwolle

(1) Aus d. Vierteljahrsschr. d. Züricher naturf. Gesellsch. in J. pr. Chem. LXXIII, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 50.

Kupferverbindungen.

sich in jener Flüssigkeit nicht löst; dafs Inulin darin sich mit Leichtigkeit löst, während Stärkmehl darin allerdings nur aufquillt.

Für das *kohlens. Kupferoxyd-Natron* $CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 3 HO$ (1) hatte Deville (2) früher eine Beschreibung der Krystallform gegeben, bezüglich deren schon Rammelsberg (3) auf einzelne Widersprüche aufmerksam machte. Senarmont hat jetzt, wie Rammelsberg (4) mittheilt, für diese monoklinometrischen Krystalle, welche die Flächen $\infty P . 0P . + P . + {}^1/_3 P . + {}^1/_6 P . - P . + P\infty . - P\infty . \infty P\infty$ zeigen, das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,5827 : 1 : 2,2665 gefunden, den Winkel der geneigten Axen = 88°8′, die Neigung $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 64°35′, $+ P : + P$ daselbst = 74°24′, $- P : - P$ daselbst = 76°6′, $0P : + P\infty$ = 123°40′, $0P : - P\infty$ = 126°11′, $0P : \infty P$ = 91°0′.

Die Verbindung von *salpeters. Kupferoxyd mit Ammoniak* $CuO, NO_5 + 2 NH_3$ krystallisirt nach Marignac (5) rhombisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \mathring{P}\infty$ (untergeordnet zeigen sich noch ${}^1/_4 \bar{P} \infty$, $\infty \mathring{P} 2$ und $\infty \mathring{P} {}^4/_3$) und den Neigungen $\infty P : \infty P$ = 122°35′, $\mathring{P}\infty : \mathring{P}\infty$ an der Hauptaxe = 115°10′; häufig ist Zwillungsbildung, mit $\infty \bar{P} \infty$ als Zusammensetzungsfläche.

Droege (6) erhielt bei Behandlung von Kupferoxydhydrat mit concentrirter Chromsäurelösung eine braune Flüssigkeit, welche, von dem gleichzeitig gebildeten rothbraunen Pulver (anscheinend ${}^1/_4$-chroms. Kupferoxyd) getrennt, bei dem Verdunsten über Schwefelsäure zuerst grüne Krystalle von schwefels. Kupferoxyd (durch den

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 311, 368. — (2) Jahresber. f. 1852, 328. — (3) Krystallogr. Chem., 252. — (4) In der S. 5 angef. Schrift, 118. — (5) In der S. 5 angef. Abhandl. — (6) Ann. Ch. Pharm. CI, 39; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 288; J. pr. Chem. LXX, 448; Dingl. pol. J. CXLIV, 158.

Gehalt der nach Fritzsche's Verfahren bereiteten Chromsäure an Schwefelsäure), dann braunschwarze Krystalle gab, die von beigemischtem braunem unlöslichem Salz durch Umkrystallisiren befreit als *zweifach-chroms. Kupferoxyd* $CuO, 2\ CrO_3, 2\ HO$ nachgewiesen wurden; dieses Salz zerfliefst an der Luft, löst sich leicht in Wasser, in Alkohol und mit grüner Färbung in Ammoniak; es wird bei dem Kochen der Lösung unter Bildung des braunen unlöslichen Salzes zersetzt.

Quecksilber. Quecksilberverbindungen.

Nach Cailletet (1) amalgamiren sich Eisen, Platin und Aluminium oberflächlich bei der Einwirkung von Ammoniumamalgam oder von Natriumamalgam und Wasser, auch wenn sie mit Quecksilber in Berührung das negative Polende einer galvanischen Batterie bildend in angesäuertes Wasser tauchen; Wasserstoff im Entstehungszustand leite hiernach die Amalgamation solcher Matalle ein.

Buttlerow (2) besprach, dafs in sehr verdünnter (0,1 procentiger) Lösung von Quecksilberchlorid der Niederschlag durch Kalkwasser nicht hervorgebracht wird, welcher in concentrirterer entsteht.

Bolley (3) theilte Versuche über die Darstellung des Calomels nach Wöhler's Verfahren (4) mit. Fast die ganze theoretisch mögliche Menge Calomel wurde erhalten durch Lösen von 10 Grm. Sublimat in 220 Grm. Wasser, Einleiten von schwefliger Säure in die vollständig erkaltete Lösung, Verdünnen bis auf 2 Liter Flüssigkeit, Erhitzen (zweckmäfsig nicht bis zum Kochen) bis zum Verjagen der schwefligen Säure, Filtriren, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags.

R. Weber (5) machte Mittheilung über die Wärmeentwickelung bei dem Uebergang des Quecksilberjodids

(1) Compt. rend. XLIV, 1250; Dingl. pol. J. CXLV, 118; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 574. — (2) Chem. Centr. 1857, 388. — (3) Aus d. schweiz. polytechn. Zeitschr. 1857, II, 19 in Dingl. pol. J. CXLVII, 316. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 365; f. 1855, 417. — (5) In der S. 116 angef. Abhandl.

Quecksilberverbindungen.

aus der gelben in die rothe Modification. Das durch Fällen von Quecksilberchlorid mit Jodkalium erhaltene pulverförmige rothe Quecksilberjodid läfst sich durch vorsichtiges Erwärmen in einem Glasröhrchen in die gelbe Modification überführen (Anschmelzen an das Glas oder Zusammenballen ist zu vermeiden) und erhält sich dann bei dem Abkühlen, bis auf eine geringe Röthung der Oberfläche, in derselben; wird es, vollständig abgekühlt, in ein Glas, in welches ein Thermometer eingesenkt ist, eingeschüttet und nun durch Umrühren und Zusammendrücken mit einem Platindraht der Uebergang in die rothe Modification eingeleitet, so zeigt sich sofort Temperaturerhöhung, bei Anwendung von 1 Loth Quecksilberjodid 3 bis $3^0,5$ betragend.

Aus einer Untersuchung von Voit (1) über die Aufnahme des Quecksilbers und seiner Verbindungen in den Thierkörper heben wir hier folgende Resultate, zu denen er gelangt ist, hervor. Er fand bestätigt, dafs bei der Einwirkung von Chlornatriumlösung auf metallisches Quecksilber, auf Calomel und andere unlösliche Quecksilberverbindungen, bei gewöhnlicher Temperatur und Luftzutritt, Sublimat gebildet wird; durch so verdünnte Chlornatriumlösung, wie sie im Organismus anzunehmen ist, wird allerdings nur sehr wenig Sublimat gebildet, aber die Bildung des letzteren wird befördert einmal durch die Anwesenheit von Blutkörperchen (dadurch dafs diese Ozon auf das Chlornatrium übertragen und das Chlor des letzteren verwendbar machen) und dann durch das Eiweifs (in Folge der prädisponirenden Verwandtschaft desselben zum Sublimat). Das bei der Einwirkung von Chlornatrium auf Quecksilber, Calomel und Oxydulsalze bei der Sublimatbildung frei werdende Natron fällt die Sublimatlösung wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Chlornatrium nicht; die nach Zusatz von Chlornatriumlösung neutral reagirende Sublimatlösung kann, wenn sie etwas verdünnt ist, durch Zu-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIV, 341; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 344.

Quecksilberverbindungen.

satz von etwas Natron ohne Fällung alkalisch reagirend gemacht werden; Zusatz von mehr Natron fällt weifses Oxychlorid 4 HgCl, 7 HgO, dann rothbraunes HgCl + 3 HgO, zuletzt Quecksilberoxyd, doch übt hier die Menge des anwesenden Chlornatriums einen Einflufs aus, sofern, wenn sie beträchtlicher ist, es nicht zu der Ausscheidung von oxydreicherem Oxychlorid oder reinem Oxyd kommt. 1 Th. gesättigte Chlornatriumlösung löst bei 14° 1,289 Th. Sublimat, und wird zu dieser Lösung wieder Chlornatrium gesetzt, so löst dieses sich anfangs und dann bildet sich ein dicker Krystallbrei aus nadelförmigen Krystallen der Verbindung 2 HgCl, NaCl; eine mit noch mehr Chlornatrium versetzte Lösung dieser Verbindung gab bei freiwilligem Verdunsten erst Krystalle von Chlornatrium, dann lange durchsichtige Nadeln der Verbindung HgCl, NaCl (in Lösung, namentlich bei dem Eindampfen in der Wärme, zersetzt sich diese leicht zu NaCl und 2 HgCl, NaCl). Die Wirkung der grauen Quecksilbersalbe beruht auf der Einwirkung der chlornatriumhaltigen Flüssigkeiten des Körpers auf das fein zertheilte und eine grofse Oberfläche darbietende Quecksilber und der hierbei stattfindenden Sublimatbildung; ältere oxydulhaltige Salbe wirkt rascher als frische, sofern das aus dem Oxydul entstehende Calomel rascher Sublimat bildet, als metallisches Quecksilber. Alle Quecksilberverbindungen werden im Körper zuletzt zu Sublimat und wirken als solches, indem dieses sich mit dem Eiweifs verbindet; die Art der Wirkung ist verschieden je nach der Schnelligkeit, mit welcher die Bildung von Sublimat aus den verschiedenen Quecksilberverbindungen erfolgt.

Silber.

Als Bestätigung der Angabe von Malaguti, Durocher und Sarzeaud (1), dafs in dem Meerwasser Silber enthalten sei, theilte F. Field (2) mit, dafs in dem

(1) Jahresber. f. 1849, 612; f. 1850, 684. — (2) Chem. Gaz. 1857, 98; Phil. Mag. [4] XIII, 524; Instit. 1857, 304; J. pr. Chem. LXXI,

Kupferbeschlag von Schiffen, welche lange in See waren, der Silbergehalt weit gröfser sei, als in dem ursprünglich angewendeten Metall, seiner Ansicht nach durch Ausfällung von Silber aus dem Meerwasser. Bestätigende Angaben machten Bleekrode (1) und Piesse (2); nach letzterem schlägt sich auf Eisen bei längerem Verweilen in Meerwasser auch Kupfer nieder.

Silberverbindungen.

H. Rose (3) hat Untersuchungen über das Verhalten des *Silberoxyds* gegen andere Basen veröffentlicht. Das Silberoxyd, dem er die (im Folgenden nicht angenommene) Formel Ag_2O zuerkennt (vgl. S. 26), betrachtet er dieser Zusammensetzung nach als zu den stärkeren Basen gehörig, sofern die basische Natur eines Oxyds, abgesehen von dem Einflufs des darin enthaltenen Metalls, um so mehr hervortrete, je weniger Sauerstoff darin enthalten sei. Die basische Eigenschaft des Silberoxyds werde indessen durch die electronegative Natur des darin enthaltenen Metalls bedeutend geschwächt und hierauf beruhe es, dafs mehrere Oxyde RO das Silberoxyd vollständig ausfällen können. Andererseits bewirke die grofse Verwandtschaft des Silbers zum Chlor, dafs viele von diesen Oxyden, wenn in salzs. Lösung angewandt, durch Silberoxyd und namentlich durch kohlens. Silberoxyd vollständig abgeschieden werden können. Rose geht das Verhalten des Silberoxyds und des kohlens. Silberoxyds gegen die Salze der verschiedenen

516; Chem. Centr. 1857, 333; Pogg. Ann. C, 349; am letzteren Orte wird bemerkt, dafs der Silbergehalt auch durch vorzugsweises Auflösen des Kupfers sich vergröfsern konnte. — (1) Pogg. Ann. CII, 478. — (2) Aus Cosmos XII, 59 in Chem. Centr. 1858, 189. — (3) Berl. Acad. Ber. 1857, 245; J. pr. Chem. LXXI, 215; Chem. Centr. 1857, 385; Instit. 1858, 38; Arch. ph. nat. XXXV, 281; Cimento VI, 233; ausführlich Pogg. Ann. CI, 214. Ferner Berl. Acad. Ber. 1857, 287; J. pr. Chem. LXXI, 407; Chem. Centr. 1857, 477; Instit. 1858, 71; Chem. Gaz. 1857, 344; ausführlich Pogg. Ann. CI, 321. Ferner Berl. Acad. Ber. 1857, 311; J. pr. Chem. LXXI, 409; Chem. Centr. 1857, 582; Instit. 1857, 432; Arch. ph. nat. XXXVI, 65; Chem. Gaz. 1857, 365; ausführlich Pogg. Ann. CI, 497.

Silberverbindungen.

Basen vollständig durch; wir müssen bezüglich der Einzelnheiten auf die unten angeführten Aufsätze verweisen und heben nur Folgendes hervor. — Wird eine Lösung von schwefels. Manganoxydul bei gewöhnlicher Temperatur mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so färbt sich letzteres bald schwarz und das Mangan wird aus der Auflösung gefällt; die schwarze Substanz enthält nach Rose Silberoxydul und Manganoxyd; wurde sie in der Kälte dargestellt und mit kaltem Wasser gewaschen, so enthielt sie neben Ag_2O, Mn_2O_3 noch $2 AgO$; wurde sie in der Flüssigkeit etwas erwärmt und mit heifsem Wasser ausgewaschen, so ist sie mehr dunkelbraun und Ag_2O, Mn_2O_3. Letztere Verbindung wird am besten erhalten durch Zusatz von schwefels. Manganoxydul zu einer überschüssigen ammoniakalischen Lösung von schwefels. oder salpeters. Silberoxyd (1). Schwefels. Manganoxydul und salpeters. Silberoxyd zersetzen sich nicht oder geben erst nach langer Zeit einen geringen schwarzen Niederschlag; letzterer bildet sich, doch auch nur in geringer Menge, bei Mischung der Lösungen von essigs. Manganoxydul und essigs. Silberoxyd (bei Anwendung von salpeters. Silberoxyd erst später), in gröfserer Menge wird er dann bei Zusatz von etwas Ammoniak gefällt. — Schwefels. Eisenoxydul verhält sich dem schwefels. Manganoxydul ähnlich; die bei seiner Einwirkung auf Silberoxyd entstehende schwarze Verbindung erhält man am besten durch Zusatz eines Ueberschusses von ammoniakalischem salpeters. Silberoxyd zu schwefels. Eisenoxydul; den so entstehenden Niederschlag betrachtet Rose als Ag_2O, $2 FeO$, Fe_2O_3 (dafs er Silberoxydul und Eisen-

(1) Den in einer gemischten Lösung von Silberoxyd- und Manganoxydulsalz auf Zusatz von Alkali sich bildenden schwarzen Niederschlag hatte früher (Pogg. Ann. XLI, 344) Wöhler bemerkt und als ein Gemenge von Silber und Manganhyperoxyd betrachtet; Rose betrachtet ihn als eine Verbindung von Silberoxydul und Manganoxyd, namentlich nach den Resultaten, die ihm der analoge mit Eisenoxydul hervorgebrachte Niederschlag ergab.

Silberverbindungen.

oxyd enthalte und nicht etwa $AgO + 2FeO$ sei, zeige sein Verhalten gegen Säuren, namentlich Essigsäure, welche bei grofser Verdünnung das Silberoxydul zu Silberoxyd und metallischem Silber zerlegen). Eine Verbindung Ag_2O, Fe_2O_3 erhält man nach Rose durch Zusatz von schwefels. Eisenoxydul zu einer im Ueberschufs bleibenden ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd. — Auch auf Kobaltoxydulsalze wirkt Silberoxyd wie auf Mangan- oder Eisenoxydulsalze, nur langsamer, ein, und es bildet sich eine Verbindung, die nach Rose im Wesentlichen Ag_2O, Co_2O_3 ist.

Guthrie (1) hat Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes auf *Chlorsilber* ausgeführt, und betrachtet die, wenig Neues bietenden Resultate als die Ansicht bestätigend, dafs hierbei eine Zerlegung des Chlorsilbers zu Chlor und metallischem Silber stattfinde. Er fand, dafs bei der Schwärzung von trockenem Chlorsilber in einer zugeschmolzenen Glasröhre Chlor frei wird; dafs die Schwärzung auch vor sich geht, wenn das Chlorsilber unter Benzol befindlich und alle Luft aus dem Gefäfse ausgetrieben ist; dafs bei der Schwärzung von Chlorsilber unter Wasser in einem verschlossenen Gefäfse das Wasser Salzsäure aufnimmt und die rückständige schwarze Substanz bei der Behandlung mit Aetzammoniak metallisches Silber hinterläfst; dafs die Schwärzung des Chlorsilbers, und seiner Ansicht nach Reduction des Silbers, auch unter rauchender und verdünnterer Salpetersäure stattfindet, wobei das reducirte Silber einen passiven Zustand annehme. Eine Widerlegung der jetzt allgemeiner angenommenen Ansicht, das Chlorsilber werde bei der Schwärzung zu einem niedrigeren Chlorür, ist in Guthrie's Versuchen nicht enthalten. — Auch Draper (2) hält das im Sonnenlicht, dessen Wirkung er durch ein Brennglas verstärkte, ge-

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 74; Instit. 1857, 250; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXIV, 263. — (2) Phil. Mag. [4] XIV, 322 f.

schwärzte Chlorsilber für metallisches Silber, aber, da es sich in Salpetersäure nicht löst, für ein mit so abgeänderten Eigenschaften ausgestattetes, dafs man an eine Metallverwandlung glauben könne.

Nach F. Field (1) wird das aus der Lösung in salpeters. Quecksilberoxyd (durch Mischen von Quecksilberchlorid und salpeters. Silberoxyd, Kochen des Niederschlages mit der überstehenden Flüssigkeit, Erkalten der heifs filtrirten Flüssigkeit) auskrystallisirte Chlorsilber (2) durch Licht nicht geschwärzt, auch wenn es feucht den Sonnenstrahlen lange Zeit ausgesetzt bleibt. In salpeters. Quecksilberoxydul ist das Chlorsilber nicht löslich.

Krystallisirtes *Jodsilber* wird nach Field leicht erhalten durch Kochen von Quecksilberjodid mit schwach überschüssigem salpeters. Silberoxyd und Erkaltenlassen des Filtrats, wo das Jodsilber aus der Lösung im zugleich entstandenen salpeters. Quecksilberoxyd in glänzenden Krystalltafeln sich ausscheidet, die auch durch Licht nicht verändert werden (bei allzugrofsem Ueberschufs an salpeters. Silberoxyd und stärkerer Concentration der Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung $AgO, NO_5 + AgJ$; vgl. S. 256). Bei dem Kochen von Quecksilberjodür mit salpeters. Silberoxyd scheinen sich salpeters. Quecksilberoxydul und Jodsilber zu bilden.

Nach H. Rose (3) scheiden sich aus einer Lösung, die salpeters. Natron und überschüssiges *salpeters. Silberoxyd* enthält, zuerst rhombische Krystalle des letzteren Salzes ab und dann Krystalle von der rhomboëdrischen Form des salpeters. Natrons, welche dieses mit salpeters. Silberoxyd nach wechselnden Verhältnissen (auf 1 Aeq. AgO, NO_5 2 bis 4,2 Aeq. NaO, NO_5) gemischt enthalten.

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 242. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 369. — (3) Pogg. Ann. CII, 436; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1857, 474; J. pr. Chem. LXXIII, 114; Chem. Centr. 1858, 128; Instit. 1858, 118.

Silberverbindungen.

Die Verbindung von *salpeters. Silberoxyd mit Ammoniak* $AgO, NO_5 + 2NH_3$ bildet nach Marignac (1) glänzende rhombische Krystalle, mit den Flächen $\infty P . \infty \bar{P}\infty . \bar{P}\infty$; es ist $\infty P : \infty P = 105^0 46'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 118^0 32'$. Das Salz verliert bei 100^0 Nichts an Gewicht.

Nach A. Kremer (2) scheidet sich bei dem Erhitzen einer, überschüssige Säure enthaltenden, ziemlich concentrirten Lösung von salpeters. Silberoxyd mit Jodsilber nach einiger Zeit eine gelbe ölartige Flüssigkeit aus, die krystallinisch erstarrt; nach längerem Kochen derselben mit Salpetersäure und überschüssigem salpeters. Silberoxyd scheidet sich bei dem Erkalten die schon von Schnauss (3) beschriebene *Verbindung von salpeters. Silberoxyd und Jodsilber* $AgO, NO_5 + AgJ$ krystallinisch ab; nach Kremer schmilzt dieselbe bei 94^0 und wird sie durch das Licht kaum verändert. Aus der davon abgegossenen Flüssigkeit krystallisirten feine, am Licht sich rasch schwärzende Blättchen, salpeters. Silberoxyd mit 2,8 pC. Jodsilber. Auch Kremer konnte eine Verbindung von salpeters. Silberoxyd mit Bromsilber auf nassem Wege nicht erhalten; gleiche Aequivalente beider Körper gaben zusammengeschmolzen eine bei 182^0 krystallinisch erstarrende Masse. Eine Verbindung mit Chlorsilber liefs sich weder auf trocknem noch auf nassem Wege darstellen. Die von Weltzien (4) beschriebene Verbindung $2(AgO, NO_5) + AgJ$ wurde nicht erhalten.

Nach Wöhler (5) ist die Schwärzung des gelben *arsenigs. Silberoxyds* beim Erwärmen für sich und mit wässerigen Aetzalkalien von der Bildung von Silberoxydul begleitet. Arsenigs. Silberoxyd wird bei wiederholtem Kochen mit concentrirter Natronlauge, während Arsensäure

(1) In der S. 5 angef. Abhandl. — (2) J. pr. Chem. LXXI, 54; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 510. — (3) Jahresber. f. 1855, 419. — (4) Daselbst. — (5) Ann. Ch. Pharm. CI, 363; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 123; Chem. Centr. 1857, 400; Chem. Gaz. 1857, 209; J. pharm. [3] XXXI, 477.

in Lösung geht, zu einem schwarzen Gemenge von Silber und Silberoxydul ($3 AgO, AsO_3 = Ag_2O + Ag + AsO_5$). Für sich in einem Röhrchen erhitzt schwärzt es sich, giebt dann ein Sublimat von arseniger Säure, und aus dem Rückstand wird nun durch Ammoniak arsens. Silberoxyd ausgezogen während Silber zurückbleibt; Wöhler erklärt diese Zersetzung: $2(3 AgO, AsO_3) = Ag_2O + Ag + 3 AgO, AsO_5 + AsO_3$ (1).

Silberverbindungen.

Nach Kühn (2) wird das *arsens. Silberoxyd* $3 AgO, AsO_5$ als dunkelpurpurfarbiger krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man salpeters. Silberoxyd in kochend heifser Lösung mit concentrirter, fast syrupdicker Lösung von Arsensäure versetzt.

H. Schulz (3) hat eine *dem Goldpurpur analoge Silberverbindung* untersucht, die er durch Anrühren von Zinnoxydulhydrat mit Wasser zu einer dünnen milchigen Flüssigkeit und Zusatz einer neutralen Lösung von salpeters. Silberoxyd darstellte. Der entstehende dunkelbraune Körper setzt sich bei schwachem Erwärmen ab, die Flüssigkeit enthält nach Zusatz von überschüssiger Silberlösung kein Zinn. Die Verbindung wird bei dem Trocknen zu einer oberflächlich und im Bruche metallglänzenden und bronzefarbigen harten Masse. Für die Zusammensetzung derselben, nach dem Trocknen bei 100°, folgert Schulz aus seinen Analysen und dem Verhalten der Verbindung die Formel $Ag_2O, SnO + 3 SnO_2 + 3 HO$. Bei Einwirkung kalter verdünnter Salpetersäure wird kein Zinn gelöst; bei dem Digeriren mit

(1) Zur Darstellung von reinem arsenigs. Silberoxyd aus antimonhaltiger Säure löst Wöhler diese in Ammoniak, kocht bis zur Verflüchtigung des meisten Ammoniaks und Ausscheidung eines grofsen Theils der arsenigen Säure, setzt der Lösung einen Ueberschufs von salpeters. Silberoxyd zu und fällt die von dem gelblichweifsen antimonhaltigen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak. — (2) Zeitschr. Pharm. 1857, 24. — (3) Ueber eine dem Goldpurpur analoge Silberverbindung (Dissertation), Göttingen 1857; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 618; J. pr. Chem. LXXIII, 317; Chem. Gaz. 1857, 401.

Silberverbindungen. warmer Salpetersäure bleibt ebenfalls alles Zinn als Oxyd zurück, während salpeters. Silberoxyd in Lösung geht. Bei dem Uebergiefsen der Verbindung mit Salzsäure wird die Farbe heller, bei dem Erhitzen scheidet sich metallisches Silber ab und in der Flüssigkeit sind Zinnchlorid und Zinnchlorür enthalten. Bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Verbindung zu Zinnoxyd, schwefels. Zinnoxydul, schwefels. Silberoxyd und (sich später lösendem) metallischem Silber. Bei der Einwirkung von Ammoniak geht nur Silberoxyd in Lösung; der Rückstand enthält noch Silber, sodann Zinnoxydul und Zinnoxyd. Kalilauge entzieht der Verbindung nur Zinnoxyd. Schulz ist der Ansicht, dafs der früher von Fricke und Fischer (1) dargestellte s. g. Silberpurpur wahrscheinlich mit der hier besprochenen Verbindung identisch ist. Er fand noch, dafs, wenn bei der oben angegebenen Bereitungsweise ein sehr grofser Ueberschufs von Silberlösung angewendet wird, die entstehende Verbindung sich rascher absetzt und abfiltriren läfst; dieselbe hat aber dann eine mehr rothbraune Farbe, enthält zwar auch Silberoxydul, Zinnoxyd und Zinnoxydul, ist aber doch von der oben besprochenen verschieden.

Gold. J. Napier (2) theilte Beobachtungen und Versuche mit, aus welchen er eine sehr merkliche Verflüchtigung von Gold bei dem Schmelzen desselben für sich oder in einer Kupferlegirung, in einem gewöhnlichen Schmelzofen, folgert.

Bezüglich Faraday's (3) Untersuchung über das Verhalten von Gold und anderen fein zertheilten Metallen gegen das Licht müssen wir, da sie dem Gegenstand dieses chemischen Jahresberichts ferner liegen, auf die Abhandlung

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 649. — (2) Chem. Soc. Qu. J. X, 229; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 376. — (3) Aus Proc. R. Instit. of Great Britain II, 310 in Sill. Am. J. [2] XXIV, 269; Pogg. Ann. CI, 316; ausführlich Phil. Trans. f. 1857, Part I, 145; Phil. Mag. [4] XIV, 401, 512; Arch. ph. nat. [nouv. pér.] I, 33.

verweisen und heben hier nur hervor, dafs Faraday die Färbung des mit Gold roth gefärbten Glases und die einer Flüssigkeit, welche (wie eine Goldlösung, aus welcher durch Berührung mit Phosphor Gold reducirt und ausgeschieden wird) Gold äufserst fein suspendirt enthaltend rothe Farbe zeigt, als von einerlei Beschaffenheit betrachtet.

Platin und s. g. Platinmetalle.

H. Sainte-Claire Deville und Caron (1) theilten von den Resultaten einer Untersuchung über die Behandlung der Platinerze auf trockenem Wege vorläufig Folgendes über die Eigenschaften der in diesen Erzen enthaltenen Metalle mit. Das *Platin* ist nach dem Palladium unter diesen Metallen das schmelzbarste; im geschmolzenen Zustand verflüchtigt es sich merklich, und wenn es in gröfseren Massen längere Zeit im Schmelzen erhalten dann rasch erstarrt, zeigt es die Erscheinung des Spratzens. Die Sauerstoffaufnahme des geschmolzenen Platins wie die des Silbers betrachten Deville und Caron als auf der Bildung eines Oxyds in der höheren Temperatur beruhend (Silber, weit über die zu seiner Verflüchtigung nöthige Temperatur erhitzt, oxydirt sich, raucht wie stark erhitztes Blei und giebt bei rascher Verdichtung der Dämpfe einen aus gelbem Silberoxyd bestehenden Beschlag). Bei dem Schmelzen des Platins in einem aus Kalk bestehenden Tiegel wird es ganz rein; es ist dann weich wie reines Kupfer, weifser als das gewöhnliche Platin, von 21,15 sp. Gew., frei von aller Porosität, verdichtet indessen doch noch Gase an seiner Oberfläche (2) und unterhält in der Glühlampe die langsame Verbrennung wie gewöhnliches Platin. — Auch geschmolzenes *Palladium* absorbirt Sauerstoff, welcher indessen bei dem Erkalten erst dann wieder frei wird, wenn

(1) Compt. rend. XLIV, 1101; Instit. 1857, 178, 181; Ann. Ch. Pharm. CIV, 227; J. pr. Chem. LXXI, 371; Dingl. pol. J. CXLV, 44; Chem. Centr. 1857, 433; Cimento VI, 47; Chem. Gaz. 1857, 310. — (2) Hiermit finpet eine frühere Angabe (Jahresber. f. 1856, 317) Berichtigung.

Platin und s. g. Platinmetalle.

die Oberfläche des Metalls schon erstarrt ist, und Höhlungen im Innern der Metallmasse hervorbringt. Das Palladium oxydirt sich in starker Hitze, vielleicht noch etwas leichter als Silber; es verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur unter Ausstofsung grünlicher Dämpfe, die sich zu einem bisterfarbigen Gemenge von Metall und Oxyd verdichten; es löst sich in Jodwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung. — *Osmium* läfst sich unter gewöhnlichem Druck nicht zum Schmelzen bringen; bei sehr hoher Temperatur (die nicht unter der Verflüchtigungstemperatur des Platins liegt) verflüchtigt es sich rasch ohne sich zu oxydiren und ohne Rückstand. Die Dampfdichte der Osmiumsäure wurde (bei 246 und 286°) = 8,89 und 8,87 gefunden, für OsO_4 einer Condensation auf 2 Vol. entsprechend (die innere Wandung des mit Osmiumsäuredampf gefüllt gewesenen Glasballons wird durch Quecksilber benetzt, welches sie wie Spiegelbeleg überzieht). — *Rhodium* schmilzt weniger leicht als Platin, zeigt keine Flüchtigkeit, oxydirt sich stark erhitzt oberflächlich, und zeigt auch Sauerstoffentwicklung bei dem Erstarren wie das Palladium. Hinlänglich reines, durch Erhitzen im Kalktiegel von Silicium und Osmium befreites Rhodium ist weniger weifs und weniger glänzend als Silber, aber eben so dehnbar. Eine 30 pC. Rhodium enthaltende Legirung dieses Metalles mit Platin ist viel leichter schmelzbar als reines Rhodium, läfst sich gut bearbeiten und wird durch Königswasser nicht angegriffen. — Das *Iridium* ist unter den s. g. Platinmetallen das schwerstschmelzbare; es zeigt keine Verflüchtigung; nach dem Schmelzen und dem dabei erfolgenden Reinigen ist es doch noch spröde, wenn es sich auch etwas unter dem Hammer ausplatten läfst. — Ueber das *Ruthenium* theilen Deville und Caron nur mit, dafs bei sehr starkem Erhitzen von unreinem Metall in Berührung mit Kalk das Ruthenium verschwindet, unter Bildung einer krystallinischen Schlacke und unter Zurücklassung einer geflossenen, sehr schwer

schmelzbaren, anscheinend viel Iridium enthaltenden Metallmasse von mindestens 17 spec. Gew.

Wie Köttig (1) mittheilt, zeigte ein Porcellantiegel, der Platinblech und Salpeter enthaltend und verschlossen mehrstündiger starker Rothglühhitze ausgesetzt gewesen war, an der inneren Wandung und der Oberfläche der geschmolzenen Masse einen Ueberzug von mikroscopischen octaëdrischen Platinkrystallen, die wohl durch Zersetzung zuerst gebildeten Platinoxyd-Kali's gebildet waren.

Platinverbindungen.

Die von Gerhardt als salzs. Diplatosamin benannte Verbindung $N_2H_6PtCl = N_2H_5Pt$, HCl war zuerst von Reiset (2) in gelben Krystallen, dann in anderer Weise von Peyrone (3) farblos erhalten worden; die anderen (Sauerstoffsäuren enthaltenden) Salze des Diplatosamins, welche aus dem salzs. Salz hervorgebracht werden können, wurden gelb gefärbt erhalten, wenn sie aus dem nach Reiset's Verfahren dargestellten gelben salzs. Salz, farblos, wenn sie aus dem nach Peyrone's Verfahren dargestellten farblosen salzs. Salz bereitet wurden. Peyrone selbst war der Ansicht, die farblosen Salze seien wesentlich von den gleich zusammengesetzten gelben verschieden; andere Chemiker betrachteten die Farbenverschiedenheit nur als eine unwesentliche. Sella (4) hat zur Entscheidung dieser Frage Salze des Diplatosamins, die nach Reiset's und nach Peyrone's Verfahren dargestellt waren (gelbe und farblose), krystallographisch untersucht. Gelbes salzs. Salz zeigte rechtwinkelige, nadelförmige Prismen, die aber an den Enden nicht ausgebildet waren; das farblose salzs. Salz zeigte quadratische Form, $P . \infty P \infty$ (für P ist die Länge der Hauptaxe = 0,5625; P : P in den Endkanten = 127°46′). Die gelben Krystalle von schwefels. Salz hat-

(1) J. pr. Chem. LXXI, 190. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXVI, 111; LII, 262. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 1. — (4) Memorie della R. Accademia delle scienze di Torino [2] XVII; Cimento V, 81 (vgl. auch VII, 228); im Ausz. Arch. ph. nat. XXXIV, 380.

Platinverbindungen. ten prismatischen, die farblosen tafelförmigen oder pyramidalen Habitus; beide zeigten indessen im Wesentlichen dieselbe Krystallform, quadratische Combinationen der Flächen 0P . P . 2P∞ . ∞P∞ u. a. (für P ist die Hauptaxe = 1,0278; P : P in den Endkanten = 108°45′). Von dem salpeters. Salz konnte Sella nur die gelbe Varietät untersuchen; diese krystallisirt monoklinometrisch, mit den Flächen ∞P∞ . ∞P . —P . (P∞) u. a. (Verhältniſs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1,0177 : 1,3549 : 1, Winkel der beiden ersteren = 67°12′; ∞P : ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 102°38′). Sella schlieſst aus der Uebereinstimmung der Krystallformen der gelben und der weiſsen Varietät des schwefels. Salzes — für welches allein beide Varietäten krystallographisch genauer untersucht werden konnten —, daſs die gelben und die farblosen Diplatosaminsalze überhaupt nicht wesentlich von einander verschieden sind. — Er macht noch darauf aufmerksam, daſs zwischen der Form des schwefels. Diplatosamins und der (gleichfalls quadratischen) der Verbindung von schwefels. Silberoxyd mit Ammoniak einfache Beziehungen sich aufstellen lassen und daſs die Formel der letzteren Verbindung ($AgO, SO_3 + 2NH_3$) auch N_2H_6AgO, SO_3, der des schwefels. Diplatosamins N_2H_6PtO, SO_3 analog, geschrieben werden könne; er ist geneigt, für beide Verbindungen Isomorphismus anzunehmen.

Mucklé und Wöhler (1) fanden, daſs das aus den gewöhnlichen Platinrückständen als Iridiumchlorid-Chlorammonium bereitete Präparat noch erhebliche Mengen Platin enthält, das sich also durch Königswasser bei den Operationen, welche jene Rückstände ergaben, nicht ausziehen lieſs. Aus dem fein zerriebenen platinhaltigen Iridiumchlorid-Chlorammonium läſst sich durch Behandlung desselben mit allmälig zugesetzter Cyankaliumlösung (ein

(1) Ann. Ch. Pharm. CIV, 368; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 254; J. pr. Chem. LXXIII, 318.

Platinverbindungen.

Ueberschufs derselben ist möglichst zu vermeiden) und gelindes Digeriren, bis die Farbe des Ungelösten gleichmäfsig hell-gelbbraun geworden ist, das Iridium ausziehen; der mit kaltem Wasser abgewaschene Rückstand giebt bei dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser Krystalle, die Platinchlorid mit Chlorammonium und Chlorkalium enthalten. Das Iridiumchlorid-Chlorammonium färbt bedeutende Mengen von Platinchlorid-Chlorammonium bei dem Zusammenkrystallisiren mit demselben sehr intensiv; die Lösung von 1 Th. des ersteren auf 9 Th. des letzteren Salzes gab dunkelrothe, die von 1 Th. des ersteren auf 2 Th. des letzteren schwarze Krystalle.

Iridiumverbindungen.

Oppler (1) hat die Jodverbindungen des Iridiums untersucht. Das Jodid IrJ_2 bereitete er nach Lassaigne's (2) Verfahren durch Zusatz von Jodkalium zu concentrirter Iridiumchloridlösung und Kochen der mit etwas Salzsäure versetzten braunrothen Flüssigkeit, wo sich jene Verbindung als zartes schwarzes Pulver abscheidet. Später krystallisirt das Doppelsalz derselben mit Jodkalium aus. Dieses Doppelsalz bildet sich auch, in geringer Menge, bei der Einwirkung von Joddämpfen auf ein bei 60 bis 70° erhaltenes inniges Gemenge von Iridium und Jodkalium; in gröfserer Menge erhält man es durch Zusatz von Iridiumchlorid zu einer überschüssig bleibenden Jodkaliumlösung, wo es aus der sich tief-braunroth färbenden Flüssigkeit nach einiger Zeit auskrystallisirt, oder durch Auflösen von Iridiumjodid in concentrirter Jodkaliumlösung und Krystallisirenlassen; es bildet dunkele metallglänzende Krystallflitter $IrJ_2 + KJ$, die unter dem Mikroscop als Octaëder erkannt werden, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich, wird durch Säuren gelöst, durch Alkalien gelöst aber zugleich zersetzt. Das Natrium-Doppelsalz wurde in gleicher Weise erhalten; bei Zusatz über-

(1) Ueber die Jodverbindungen des Iridiums (Dissertation), Göttingen 1857. — (2) J. chim. méd. [2] I, 57.

Iridiumverbindungen.

schüssiger concentrirter Jodnatriumlösung zu Iridiumchloridlösung tritt rothbraune Färbung und später Abscheidung eines dunkel-braungrünen krystallinischen Pulvers $IrJ_2 + NaJ$ ein, welches in Alkohol und kaltem Wasser unlöslich, in heifsem Wasser wenig löslich ist. Aus der Lösung von fein gepulvertem Iridiumchlorid-Chlorammonium in kalter concentrirter Jodkaliumlösung krystallisirt nach einigen Wochen das Ammonium-Doppelsalz in dunkelbraunen glänzenden Krystallen, die bei dem Erwärmen leicht zersetzt werden. Auch die rubinrothe wässerige Lösung wird bei geringer Erwärmung trübe und schwarzbraun, unter Abscheidung von Iridiumjodür-Ammoniumjodür und Iridiumjodid. — Iridiumsesquijodür Ir_2J_3 scheidet sich bei dem Zusatz von Chlorammonium zur wässerigen Lösung von Iridiumjodid-Jodkalium als schwarzer krystallinischer Niederschlag aus (Oppler nimmt an, es bilde sich zuerst Iridiumjodid-Jodammonium, welches sofort, vielleicht bei Gegenwart von Chlorammonium, zu Iridiumsesquijodür, Jodammonium und freiem Jod zerlegt werde); es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem etwas leichter löslich, in Alkohol unlöslich. Iridiumsesquijodür-Jodkalium scheidet sich bei Zusatz von concentrirter Jodkaliumlösung zu Iridiumsesquichlorürlösung (aus der Lösung des Chlorids durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erhalten) als grünglänzendes feines Krystallpulver ab; es ist $Ir_2J_3 + 3\,KJ$, in Wasser und in Alkohol unlöslich, in Säuren langsam, in Alkalien beim Erwärmen leicht löslich. Aus der tiefpurpurrothen Lösung von fein zerriebenem Iridiumchlorid-Chlorammonium in kochender concentrirter Jodkaliumlösung scheidet sich nach 1 bis 2 Stunden Iridiumjodür-Jodammonium $IrJ + NH_4J$ als schwarzes Krystallpulver oder in schwarzgrauen Flittern ab; bei wiederholter Concentration der Mutterlaugen krystallisiren neben diesem Salz und zuletzt allein Krystallnadeln von Iridiumsesquijodür-Jodammonium $Ir_2J_3 + 3\,NH_4J + HO$; bei längerem Kochen der Lösung wird aber Iridiumjodid gefällt. (Oppler

nimmt an, Iridiumchlorid-Chlorammonium gebe mit Jodkalium in der Kälte Iridiumjodid-Jodammonium und Chlorkalium; ersteres Salz zerfalle in der Wärme zu schwer löslichem Iridiumjodür-Jodammonium und leichter löslichem Iridiumsesquijodür-Jodammonium.) Iridiumjodid verhält sich gegen salpeters. Silberoxyd dem Chlorid analog; bei Zusatz von salpeters. Silberoxyd zu einer concentrirten Lösung von Iridiumjodid-Jodkalium scheidet sich, unter Entfärbung der Flüssigkeit, ein dunkelgrüner amorpher Niederschlag ab, welcher später dunkelbraun wird und $Ir_2J_3 + 3\ AgJ$ ist. — Iridiumjodür IrJ ist wahrscheinlich die braune, bei dem Zuleiten von schwefliger Säure zu in Wasser suspendirtem Iridiumjodid entstehende Verbindung; die Entstehung und Zusammensetzung seines Ammonium-Doppelsalzes ist in dem zunächst Vorhergehenden angegeben.

Iridiumverbindungen.

Für ein Rutheniumoxyd, nach dem Isomorphismus mit Zinnstein und Rutil zu schliefsen wohl RuO_2, beobachtete Senarmont nach Rammelsberg's Mittheilung (1) quadratische Form, die Combination $\infty P . P . P\infty$; für P ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,6686, die Neigung P : P in den Endkanten = 121°52′, in den Seitenkanten = 86°48′.

Rutheniumoxyd.

(1) In der S. 5 angef. Schrift, 8; vgl. Jahresber. f. 1855, 422.

Organische Chemie.

Allgemeines. Substitutionen.

Dumas (1) hat geschichtliche Erörterungen bezüglich der Aufstellung der Substitutionstheorie und seines Antheils an derselben veröffentlicht.

S. g. umgekehrte Substitutionen.

Berthelot (2) veröffentlichte Untersuchungen über s. g. umgekehrte Substitutionen, Einführung von Wasserstoff in Verbindungen an die Stelle von darin enthaltenem Chlor, Brom oder Jod. Er erinnert zunächst an die bis jetzt in dieser Richtung zur Anwendung gebrachten Reactionen : die Einwirkung von Kaliumamalgam und Wasser auf chlorhaltige Verbindungen, oder die Zersetzung solcher durch den electrischen Strom unter Anwendung von Zink als Electroden (auf beiderlei Weise wurde die Trichloressigsäure $C_4HCl_3O_4$ wieder zu Essigsäure $C_4H_4O_4$ umgewandelt), oder die Behandlung von Jod-Aetherarten mit Zink und Wasser bei erhöhter Temperatur (wo z. B. aus Jodäthyl C_4H_5J Aethylwasserstoff C_4H_6 entsteht), oder mit Quecksilber und Salzsäure (Jodallyl C_6H_5J giebt so Propylen C_6H_6). Berthelot erweitert nun die Kenntnifs,

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 487. — (2) Ann. ch. phys. [3] LI, 48; im Ausz. Compt. rend. XLIV, 1246, 1349; Instit. 1857, 183; J. pharm. [3] XXXII, 83; Cimento VI, 150; Chem. Centr. 1857, 554; theilweise J. pr. Chem. LXXI, 431.

wie sich umgekehrte Substitutionen ausführen lassen, durch folgende Resultate seiner Untersuchungen. Freier Wasserstoff kann an die Stelle von Chlor treten, wenn er bei einer der beginnenden Rothglühhitze nahen Temperatur auf Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff einwirkt; so entsteht aus C_4Cl_4 und C_4Cl_6 Aethylen C_4H_4 in beträchtlicher Menge, aus C_2Cl_4 Sumpfgas C_2H_4 zugleich mit Aethylen (letzteres wohl auf Grund vorgängiger Zersetzung von $2C_2Cl_4$ zu C_4Cl_4 und Cl_4), aus 8fach-gechlortem Naphtalin $C_{20}Cl_8$ Naphtalin $C_{20}H_8$, aus dem s. g. Halb-Chlorkohlenstoff $C_{2n}Cl_n$ eine krystallisirbare Substanz von den Eigenschaften des Naphtalins. Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ giebt bei längerem Erhitzen mit Kupfer, Wasser und Jodkalium auf 275^0 hauptsächlich Aethylen C_4H_4, bei Erhitzen mit Wasser und Jodkalium aber hauptsächlich Aethylwasserstoff C_4H_6; diese Umwandlungen treten um so vollständiger ein, je langsamer man die Einwirkungen vor sich gehen läfst und je näher die Temperatur 275^0 ist. Die Bromverbindungen des Propylens, Butylens und Amylens verhalten sich in entsprechender Weise. Chloräthylen $C_4H_4Cl_2$ ist bei weitem schwieriger vollständig zu zersetzen, als das Bromäthylen; ersteres giebt bei dem Erhitzen mit Kupfer, Wasser und Jodkalium, oder auch mit Wasser und Jodkalium, auf 275^0 etwas Aethylen, das indessen mit einfach-gechlortem Aethylen C_4H_3Cl gemengt ist. Chloroform C_2HCl_3, Bromoform C_2HBr_3 und Jodoform C_2HJ_3 geben bei der Zersetzung durch Zink allein, oder durch Kupfer, Wasser und Jodkalium, oder durch Wasser und Jodkalium ein Gemenge von Sumpfgas C_2H_4 und Wasserstoff, dem in den beiden letzten Fällen auch Kohlenoxyd und Kohlensäure beigemengt sind. Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 giebt bei dem Erhitzen mit Jodkalium, Kupfer und Wasser ein Gemenge von Sumpfgas C_2H_4, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlensäure. Gebromtes Brompropylen, $C_6H_5Br_3$, giebt mit Jodkalium, Kupfer und Wasser erhitzt ein Gemenge von Propylen C_6H_6, Propylwasserstoff C_6H_8 und Kohlensäure; das mit dem gechlorten

S. g. umgekehrte Substitutionen.

Chlorpropylen isomere Trichlorhydrin $C_6H_5Cl_3$ unter denselben Umständen Propylen, Propylwasserstoff, Wasserstoff und Kohlensäure.

Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen.

Als Beitrag für die klarere Veranschaulichung der Beziehungen, welche die chemischen Verbindungen und namentlich die organischen zeigen, hat Kekulé (1) eine Betrachtungsweise darzulegen begonnen, die er selbst als eine weitere Ausführung der von Williamson, Odling und Gerhardt aufgestellten und entwickelten Ansichten bezeichnet. Wir müssen bezüglich derselben, da eine eingehendere Berichterstattung die Anführung zahlreicher Beispiele nöthig hätte, auf die Abhandlung selbst verweisen; hervorheben können wir hier nur, dafs Kekulé die Ansicht vertritt, es seien neben den einfachsten Typen und den durch Vervielfachung derselben sich ergebenden multiplen Typen auch gemischte Typen $\left(\begin{matrix} H\ Cl \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \end{matrix}\ \text{z. B.}\right)$ anzunehmen; dafs er eine Vereinigung von mehreren einfachen Typen zu einem multiplen oder gemischten Typus als stets durch die Vertretung mehrerer Atome Wasserstoff durch ein mehratomiges Radical bedingt betrachtet; dafs er die Radicale selbst nicht als in den Verbindungen distinct vorhandene Atomgruppen ansieht, sondern allgemein als die bei einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffen bleibenden Reste, so dafs bei derselben Substanz, je nachdem ein gröfserer oder geringerer Theil der in ihr vereinigten Atome bei einer chemischen Einwirkung angegriffen wird, ein kleineres oder gröfseres Radical angenommen werden könne; und dafs er die Natur und besonders die Basicität der in bestimmten Reactionen unzersetzt bleibenden Reste (Radicale) als wesentlich bedingt betrachtet durch die Anzahl der in der angewendeten Verbindung neben dem Radical enthaltenen, in chemischen Eigenschaften stark differirenden Atome.

(1) Ann. Ch. Pharm. CIV, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 28.

Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen.

Kolbe (1) veröffentlichte seine Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. a., und die Beziehungen derselben zur Kohlensäure. Er entwickelt, an die von Frankland (2) ausgesprochenen Ansichten sich anschliefsend, dafs in Sauerstoffverbindungen (und analog in Schwefel- oder Chlorverbindungen) Sauerstoffatome durch ein positives Element oder Radical ersetzt werden können, und dafs in dem Mafse solcher Ersetzungen die Sättigungscapacität der Säuren den Basen gegenüber wie die der Basen den Säuren gegenüber abnimmt. Er erörtert specieller, wie verschiedene Verbindungen auf die Kohlensäure, diese als C_2O_4 betrachtet, bezogen werden können, indem man sich in dieser 1 oder 2 At. Sauerstoff durch positive Substanzen ersetzt denkt; er leitet z. B., zu zeigen, wie mit einer solchen Vertretung die zweibasische Kohlensäure 2 HO, C_2O_4 in einbasische Säuren oder indifferente Substanzen übergehe, von ihr ab :

Einbasische Säuren :	Aldehyde :	Acetone :
$HO, \left.\begin{matrix}(C_2H_3)\\ O\end{matrix}\right\} C_2O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\} C_2O_2$	$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)\\ (C_2H_3)\end{matrix}\right\} C_2O_2$
Essigsäure	Aldehyd	Aceton
$HO, \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)\\ O\end{matrix}\right\} C_2O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right\} C_2O_2$	$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)\\ (C_{12}H_5)\end{matrix}\right\} C_2O_2$
Benzoësäure	Benzoylwasserstoff	Benzophenon.

Chancel (3) hatte zuerst die Ansicht entwickelt, dafs jedes Aceton den Kohlenstoff in Form von zwei näheren Bestandtheilen in sich enthalte. Gerhardt (4) hatte dann die Acetone als Verbindungen sauerstoffhaltiger mit sauerstofffreien Radicalen, das Aceton der Essigsäure z. B. als $\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ C_2H_3\end{matrix}$ betrachtet. Dafs je zwei Atomgruppen

(1) Ann. Ch. Pharm. CI, 257; vgl. Jahresber. f. 1856, 480. — (2) Jahresber. f. 1852, 575. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 544. — (4) Jahresber. f. 1852, 432. Vgl. Städeler's Ansichten im Jahresber. f. 1853, 396 und Limpricht's Ansichten im Jahresber. f. 1855, 407 u. f. 1856, 481.

Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen.

zur Constituirung eines Acetons beitragen, hatte in Williamson's (1) Versuchen Bestätigung gefunden, wonach ein Gemenge gleicher Aequivalente von essigs. und valerians. Alkali bei der trockenen Destillation ein Aceton $C_{12}H_{12}O_2 = \frac{C_{10}H_9O_2}{C_2H_3}$ liefert. Friedel (2) hat nun gefunden, dafs ein solches s. g. gemischtes Aceton auch bei der Destillation eines innigen Gemenges gleicher Aequivalente von essigs. und benzoës. Kalk sich bildet; aus dem Product, welches auch etwas Aceton, Benzol und eine dem Benzophenon ähnliche Substanz enthält, läfst sich durch fractionirte Destillation eine fast farblose, ähnlich wie Bittermandelöl riechende, bei 198° siedende, bei 14° zu grofsen Krystallblättern erstarrende Flüssigkeit von 1,032 spec. Gew. bei 15° erhalten, deren Zusammensetzung $C_{16}H_8O_2 = \frac{C_{14}H_5O_2}{C_2H_3}$ ist und welche die Dampfdichte = 4,27 ergab (für eine Condensation auf 4 Vol. berechnet dieselbe sich = 4,15). Ein Gemenge von essigs. und butters. Kalk gab das Aceton $C_{10}H_{10}O_2 = \frac{C_8H_7O_2}{C_2H_3}$. Eine weitere Bestätigung dafür, dafs die Acetone als $\frac{X}{Y}$ (wo X ein Säureradical, Y ein Alkoholradical) ebenso auf den Typus Wasserstoff $\frac{H}{H}$ zu beziehen sind, wie die Aldehyde als $\frac{X}{H}$, findet Friedel in dem Verhalten des Acetons gegen Phosphorsuperchlorid. Wie dieses auf die Aldehyde einwirkend 2O durch 2Cl ersetzt, Benzoylwasserstoff $C_{14}H_6O_2$ z. B. zu Chlorobenzol $C_{14}H_6Cl_2$ umwandelt (3), wirkt es auch auf Aceton ein. Bei allmäligem Zusatz von gewöhnlichem Aceton $C_6H_6O_2$ zu Phosphorsuperchlorid tritt lebhafte Einwirkung ein, die zuerst durch Abkühlen

(1) Jahresber. f. 1851, 512. — (2) Compt. rend. XLV, 1018; im Ausz. Instit. 1857, 428; Chem. Centr. 1858, 167. — (3) Wie Friedel mittheilt, hat Wurtz ebenso aus Aldehyd $C_4H_4O_2$ die Verbindung $C_4H_4Cl_2$ als eine bei 58° siedende Substanz erhalten.

zu mäfsigen, später durch gelindes Erwärmen zu unterstützen ist. Es entweicht Chlorwasserstoff und die rückständige Flüssigkeit enthält neben Phosphoroxychlorid zwei Substanzen, die nach dem Waschen mit Wasser durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Die eine, bei 70° siedende, ist $C_6H_4Cl_2$ (isomer mit Chlorpropylen); die andere, vielleicht ein Zersetzungsproduct der ersteren, siedet gegen 30° und hat die Zusammensetzung C_6H_5Cl.

Ueber s. g. gepaarte Verbindungen.

Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen haben sich Limpricht u. Uslar (1), Mendius (2), Kekulé (3) ausgesprochen. Diese Erörterungen gehen gemeinsam darauf hinaus, dafs die Annahme s. g. gepaarter Verbindungen als einer in ganz besonderer Weise entstehenden oder constituirten Klasse organischer Substanzen nicht gerechtfertigt sei; in Bezug auf die Anschauung seither als gepaarter betrachteter Verbindungen, ob sie aus einfacheren Typen durch die Annahme complicirterer Radicale, oder aus complicirteren Typen durch die Annahme einfacherer Radicale in ihnen abzuleiten seien, gehen die verschiedenen Ansichten und Darlegungen aus einander. Wir müssen, was diese Erörterungen und die daran sich knüpfenden weiteren Darlegungen Limpricht's (4) und Kekulé's (5) betrifft, auf die Abhandlungen selbst verweisen.

Bezüglich des öfters Gerhardt und Piria zugeschriebenen s. g. Basicitätsgesetzes, dafs nämlich die Basicität B einer Verbindung, die durch Paarung von n Substanzen mit den Basicitäten b, b'....... entstanden, durch $B = b + b' .... - (n - 1)$ ausgedrückt sei, erinnert Strecker (6) daran, dafs er zuerst (7) für die Basicität einer gepaarten Verbindung, die sich unter Austreten von aq. Wasseratomen bildet, die Formel $B = b + b' - \frac{aq.}{2}$

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 289. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIII, 39. — (3) In der S. 268 angef. Abhandl. — (4) Ann. Ch. Pharm. CV, 177. — (5) Ann. Ch. Pharm. CVI, 129. — (6) Ann. Ch. Pharm. CIII, 334. — (7) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 609 f.

Ueber s. g. gepaarte Verbindungen.

gegeben, und dafs jene andere Formel nur eine Ableitung aus dieser ist unter Zuziehung des von Piria (1) aufgestellten Gesetzes, bei der Vereinigung von n Substanzen zu einer gepaarten Verbindung treten 2 (n — 1) At. Wasser aus. Strecker bespricht, wie die das Piria'sche Gesetz einschliefsende Formel in ihrer Gültigkeit von der allgemeinen Richtigkeit dieses Gesetzes abhängt. Kekulé (2) hat später hervorgehoben, wie darin nur eine in vielen Fällen zutreffende Regel und nicht ein allgemein gültiges Basicitätsgesetz gegeben ist, und wie bei der Prüfung der allgemeineren Gültigkeit solcher Formeln die Unsicherheit, ob einzelne Substanzen als indifferente Körper oder als Säuren zu betrachten sind, hervortritt.

Cyanverbindungen und daran sich Anschliefsendes.

Ferrocyanaluminium.

Ch. Tissier (3) giebt an, dafs durch Ferrocyankalium aus einem selbst sehr stark angesäuerten Thonerdesalz alle Thonerde gefällt werde. Der geglühte Niederschlag enthalte im Mittel 44,89 Thonerde und 55,11 Eisenoxyd. Die von ihm für die gefällte Cyanverbindung berechnete Formel 3 FeCy, $2 Al_2Cy_3$ verlangt 46,42 Thonerde und 53,58 Eisenoxyd. Der Niederschlag wäre demnach ein Berlinerblau, in welchem das Eisencyanid durch ein correspondirendes Aluminiumcyanid vertreten ist. Tissier giebt an, Niederschläge von verschiedenen, in den Verhältnissen der angewendeten Salze wechselnden Darstellungen zur Analyse verwendet zu haben, stets aber sei Thonerdesalz im Ueberschufs vorhanden und die Flüssigkeit stark angesäuert gewesen.

(1) Jahresber. f. 1855, 691. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 130. — (3) Compt. rend. XLV, 232; Instit. 1857, 261; J. pr. Chem. LXXII, 457; Chem. Centr. 1857, 704.

Ferrocyankalium-Cyanquecksilber.

Nach einer Angabe von J. Löwe (1) wird eine mäfsig concentrirte wässerige Lösung von Ferridcyankalium beim Schütteln mit metallischem Quecksilber in der Art zersetzt, dafs in der dunkelrothbraunen Lösung ein anfangs blaugrüner, dann rothbraun werdender Niederschlag entsteht, der nur Eisenoxyd, gemengt mit metallischem Quecksilber, ist. Das schwach gelbliche Filtrat liefert beim Verdampfen blafsgelbe rhombische Tafeln von der Farbe des gelben Blutlaugensalzes, deren Auflösung aber mit Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelquecksilber abscheidet, während dann die Lösung Ferrocyankalium enthält. Nach einer quantitativen Analyse, zu welcher die Belege nicht mitgetheilt sind, entspricht das Salz der Formel $FeCy_3K_2 + 3HgCy + 4HO$.

Kaliumplatincyanür.

Nach R. Böttger (2) erhält man Kaliumplatincyanür zu Versuchen über Fluorescenz sehr leicht durch Vermischen einer concentrirten Lösung von Platinchlorid mit überschüssigem Cyankalium. Ein etwa entstehender gelber Niederschlag verschwindet beim Erhitzen zum Sieden; die verdampfte Flüssigkeit liefert beim Abkühlen ein Netz von Krystallnadeln, die nach dem Abtropfen für den angedeuteten Zweck verwendet werden können.

Schwefelcyankalium.

Nach J. Löwe (3) entfärbt sich eine Auflösung von Ferridcyankalium in Wasser beim Kochen mit einem Ueberschusse von unterschwefligs. Natron unter Abscheidung von Schwefeleisen. Das schwach gelblich gefärbte Filtrat enthält neben Schwefelcyankalium und Ferrocyankalium schwefels. und unterschwefligs. Natron, sowie geringe Mengen von Schwefelnatrium.

Cyanursäure.

Die Krystalle des *cyanurs. Aethyloxyds*, $3C_4H_5O, C_6N_3O_3$, sind nach Rammelsberg (4) rhombische Combinationen

(1) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1855-1856, 57. — (2) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1855-1856, 24. — (3) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1855-1856, 57; Dingl. pol. J. CXLIV, 159. — (4) In der S. 5 angef. Schrift, 207.

$\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$, mit dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,4877 : 1 : 0,9407, und der Neigung ∞P : ∞P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 128°0′, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst = 93°30′.

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

Ueber die Natur der Knallsäure und des Knallquecksilbers sind von mehreren Chemikern durch Versuche gestützte Ansichten ausgesprochen worden, welche die räthselhaften Eigenschaften dieser Verbindungen mehr und mehr in Einklang setzen mit den Eigenschaften von Verbindungen bekannter Constitution und dem chemischen Verhalten der knalls. Salze selbst. Schon Gerhardt (1) stellte die Vermuthung auf, die Knallsäure sei Acetonitril C_4H_3N, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch NO_4 vertreten ist, $C_4N(NO_4)H_2$ (2). Diese Ansicht giebt wohl Rechenschaft von den explodirenden Eigenschaften der knalls. Salze, sie erklärt aber nicht das Auftreten von Cyanverbindungen unter den Zersetzungsproducten derselben. A. Kekulé (3) wurde durch diese Betrachtungen zu der Ansicht geführt, die Knallsäure, beziehungsweise das Knallquecksilber, enthalte die eine Hälfte des Stickstoffs als Untersalpetersäure, die andere Hälfte als Cyan, und die Formel des Knallquecksilbers sei $C_2(NO_4)(C_2N)Hg_2$; es gehört dann mit folgenden Körpern demselben Typus an :

Sumpfgas	C_2HHHH	Brompikrin	$C_2(NO_4)BrBrBr$
Chlormethyl	C_2HHHCl	Acetonitril	$C_2HHH(C_2N)$
Chloroform	$C_2HClClCl$	Trichloracetonitril	$C_2ClClCl(C_2N)$
Chlorpikrin	$C_2(NO_4)ClClCl$	Knallquecksilber	$C_2(NO_4)HgHg(C_2N)$
Marignac's Oel	$C_2(NO_4)(NO_4)ClCl$	Hypoth. Knallsäure	$C_2(NO_4)HH(C_2N)$

(1) Précis de chim. org. II, 445. — (2) In ihrer Untersuchung über die Amide (Ann. ch. phys. [3] XLVI, 170) sprechen Gerhardt u. Chiozza die Ansicht aus, die Knallsäure lasse sich als salpetrigs. Aethyl $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ N \end{matrix}\right\} O_4$ betrachten, worin (in dem Aethyl) 3 At. Wasserstoff durch N vertreten seien; die Knallsäure ist dann : $\left.\begin{matrix} C_4H_2N \\ N \end{matrix}\right\} O_4$, das Knallsilber : $\left.\begin{matrix} C_4Ag_2N \\ N \end{matrix}\right\} O_4$. — (3) Ann. Ch. Pharm. CI, 200; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 479; Chem. Centr. 1857, 348; Ann. ch. phys. [3] L, 488.

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

Nach dieser Ansicht mufste dem Knallquecksilber durch Chlor sowohl das Quecksilber wie das Cyan entzogen werden können; es mufste sich neben Chlorcyan und Chlorquecksilber Chlorpikrin bilden. Schon Liebig (1) hatte beobachtet, dafs beim Behandeln von feuchtem Knallquecksilber mit Chlor ein die Augen schmerzhaft afficirendes Oel gebildet werde. Leitet man, nach Kekulé, zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber Chlor, so tritt unter reichlicher Absorption des letzteren Erwärmung ein; indem sich das Knallquecksilber allmälig auflöst, bildet sich eine beträchtliche Menge eines gelben, bisweilen blaugrün gefärbten Oeles. Die davon abgegossene Flüssigkeit entwickelt beim Erwärmen gasförmiges Chlorcyan und hinterläfst beim Verdampfen nur Quecksilberchlorid. Das mit Kali und Wasser gewaschene, dann mit Wasser destillirte und nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium rectificirte Oel zeigte alle Eigenschaften des Chlorpikrins und destillirte gröfstentheils bei dem Siedepuncte des Chlorpikrins; es zeigte aber (selbst der bei 110° übergehende Antheil) einen gröfseren Chlorgehalt (69 pC. statt 64,75 pC.), wefshalb Kekulé annimmt, das Oel sei mit Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, verunreinigtes Chlorpikrin. Er überzeugte sich durch Zersetzung von Knallquecksilber mittelst Brom, dafs keine Kohlensäure hierbei gebildet wird. Die Zersetzung des Knallquecksilbers durch Chlor läfst sich hiernach durch die Gleichung:

$$C_2(NO_4)CyHg_2 + 3\,Cl_2 = C_2(NO_4)Cl_3 + CyCl + 2\,HgCl$$

ausdrücken. Destillirt man Knallquecksilber mit Bleichkalk, so erhält man leicht Chlorpikrin in reinem Zustande, wie die Analyse desselben nachwies, woraus sich mit Sicherheit ergiebt, dafs Untersalpetersäure ein Bestandtheil des Knallquecksilbers ist. Kekulé überzeugte sich, dafs bei der Zersetzung von Knallquecksilber mit Schwefelwas-

(1) Pogg. Ann. XV, 564.

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

serstoff neben Schwefelcyanammonium als wesentliches Product Kohlensäure entsteht. Leitet man durch in siedendem Wasser vertheiltes Knallquecksilber Schwefelwasserstoff, so enthält das entweichende Gas beträchtliche Mengen von Kohlensäure; ebenso enthält der Niederschlag, welchen Schwefelbaryum oder Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum mit Knallquecksilber erzeugt, stets erhebliche Mengen von kohlens. Baryt. Zersetzt man Knallquecksilber mit einer concentrirten und in unzureichender Menge zugefügten Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum, so tritt in der Nähe des Siedepunkts eine stürmische Reaction ein, bei welcher viel Kohlensäure entweicht, während der Niederschlag schon kohlens. Baryt enthält. Es entsteht indessen stets weniger kohlens. Baryt, als die Zersetzungsgleichung:

$$C_2(NO_4)CyHg_2 + 2\,H_2S_2 = 2\,HgS + C_2O_4 + \left.\begin{matrix}NH_4\\Cy\end{matrix}\right\}S_2$$

verlangt. Für die Bildung der Fulminursäure (Isocyanursäure) aus Knallquecksilber giebt Kekulé die Gleichung: $2\,C_2(NO_4)CyH_2 + H_2O_2 = C_2(NO_4)Cy_2H_3O_2 + C_2O_4 + NH_3$. Bezüglich der Bildung des Knallquecksilbers durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart von Quecksilber, weist er auf die Analogie mit der Bildung des Chloroforms hin. So wie Chloroform aus Alkohol entsteht, indem gleichzeitig oxydirende und chlorirende Substanzen einwirken, so entsteht Knallquecksilber, wenn neben der Oxydation und Bildung der Nitroverbindung (durch Salpetersäure) die Bedingungen vorhanden sind, welche Cyan und Quecksilber an die Stelle bringen können, die das Chlor im Chloroform einnimmt. Versetzt man ein Gemenge von starker Salpetersäure und Alkohol, wie es zur Darstellung des Knallquecksilbers dient, statt des Quecksilbersalzes mit Chlornatrium, so kommt die Masse von selbst ins Sieden, indem eine Flüssigkeit überdestillirt, aus welcher Wasser ein schweres, den characteristischen Geruch des Chlorpikrins besitzendes Oel abscheidet, eines

Körpers, der bis jetzt nur aus Nitroverbindungen erhalten wurde, welche im Aequivalent wenigstens 12 Atome Kohlenstoff enthalten.

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

Nach der Betrachtungsweise von Liebig (1) enthält die Fulminursäure (Isocyanursäure) allen Kohlenstoff und Stickstoff der Knallsäure und ist eine isomere Modification derselben, während nach L. Schischkoff's Ansicht bei der Bildung der Fulminursäure ein Theil des Kohlenstoffs der Knallsäure, nach der Gleichung : $C_8N_4H_4O_8 = C_6N_3H_3O_6 + C_2NHO_2$, in der Form von Cyansäure austritt. Zur Stütze dieser Ansicht hebt Schischkoff (2) hervor, dafs sich bei der Einwirkung eines Chloralkalimetalls auf Knallquecksilber zwei Körper bilden, von denen der eine in viel Wasser löslich, der andere aber darin unlöslich und hellgelb ist. Der erstere, aus einer concentrirten Lösung in käsigen Flocken sich absetzend, ist eine Verbindung von fulminurs. Alkali mit Quecksilberoxyd ; der gelbe Niederschlag entwickelt bei der trockenen Destillation viel kohlens. Ammoniak; Aetzkali entwickelt in der Siedhitze daraus kein Ammoniak, wohl aber Schwefelkalium schon in der Kälte. Mit Jodkalium gekocht entwickelt er ebenfalls Ammoniak und das Filtrat braust nach einigen Augenblicken mit Säuren auf. Schischkoff schliefst hieraus, dafs dieser Niederschlag auf Kosten der Elemente der bei der Spaltung der Knallsäure entstehenden Cyansäure gebildet sei. Ersetzt man bei der Darstellung der Fulminursäure das Chloralkalimetall durch ein Jodür, so ist die Bildung von Cyansäure deutlicher zu erkennen. Die von dem braunen, mit Quecksilberjodid gemengten Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit braust mit Säuren auf und enthält dann ein Ammoniaksalz. Beim Verdampfen ohne Säurezusatz ent-

(1) Jahresber. f. 1855, 448. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 310; im Ausz. Compt. rend. XLIV, 14; Instit: 1857, 11; Ann. Ch. Pharm. CI, 213; Chem. Centr. 1857, 157; Dumas' Bericht Compt. rend. XLIV, 86; Instit. 1857, 17; Arch. ph. nat. XXXIV, 240.

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

wickelt sie Ammoniak und nach dem Auskrystallisiren des fulminurs. Salzes braust sie mit Säuren stark auf, ohne Bildung eines Ammoniaksalzes. Da die Fulminursäure wie alle ihre Verbindungen beim Erhitzen wie eine Nitroverbindung verpufft, so versuchte Schischkoff, die Gegenwart der Untersalpetersäure darin nachzuweisen. Schwefelwasserstoff oder essigs. Eisenoxydul wurden ohne Erfolg angewendet; bringt man aber eine Zinkplatte in eine concentrirte Lösung von Fulminursäure, so tritt bei schwachem Erwärmen eine heftige Reaction ein, bei der aller Wasserstoff absorbirt wird. Aehnlich verhält sich ein mit einer Mineralsäure versetztes fulminurs. Salz, oder wenn man die Lösung des letzteren in einer porösen Thonzelle mit dem Platin einer Grove'schen Säule in Verbindung setzt. Unter starker Erhitzung erzeugen sich neue Producte, welche beim Erhitzen nicht mehr verpuffen. Mengt man fulminurs. Natron mit überschüssigem Bleichkalk, so destillirt unter freiwilliger Erhitzung neben Wasser Chlorpikrin über. Wie oben erwähnt, hat Kekulé diese Reaction zum Nachweis der Untersalpetersäure in der Knallsäure angewendet. Hiervon und von den weiteren Thatsachen ausgehend, dafs ein fulminurs. Salz beim Erhitzen mit Natronkalk nur $^{2}/_{3}$ seines Stickstoffgehaltes in der Form von Ammoniak liefert, dafs ferner fulminurs. Kali beim Verpuffen cyans. Salz hinterläfst und fulminurs. Ammoniak Harnstoff giebt, stellt Schischkoff für die Fulminursäure die Formel CyO_2H, $C_4H_2(NO_4)N$ und für die Knallsäure die Formel $2\,CyO_2H$, $C_4H_2(NO_4)N$ auf (1). Die Präexi-

(1) Die beim Trocknen des Knallquecksilbers so leicht eintretenden Explosionen sind nach Schischkoff (Ann ch. phys. [3] XLIX, 337) eine Folge des Decrepitirens der Krystalle des Salzes, welches nahe bei 100° eintritt. Beim Eintragen von Knallquecksilber in eine heifse Flüssigkeit hört man stets ein Geräusch wie beim Verknistern von Kochsalz, wobei selbst eine partielle Entzündung des Salzes unter Wasser eintreten kann. Um das Gewicht von Knallquecksilber in Wasser bestimmen zu können und das gefährliche Trocknen desselben zu vermeiden, ermittelte Schischkoff sein spec. Gew. Er fand es = 4,4018

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

stenz der Cyansäure in dem Knallquecksilber erklärt einerseits die Bildung von cyans. Kali beim Behandeln von Knallquecksilber mit Aetzkali, und andererseits die Bildung von Harnstoff bei Zersetzung von knalls. Kupferoxyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff. Da die Atomgruppe $NC_4(NO_4)H_2$ Nitroacetonitril ist, also Ammoniak, worin die 3 Wasserstoffatome durch das dreiatomige Radical $C_4(NO_4)H_2$ vertreten sind, so leitet Schischkoff die Knallsäure von dem Biuret $2(CyO_2H), NH_3$ und die Fulminursäure von dem Harnstoff CyO_2H, NH_3, als Typen ab. Das Verhalten der Fulminursäure gegen ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure entspricht dieser Annahme, indem nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2HN \\ C_4H_2(NO_4)N \end{matrix}\right\} + 2 \left.\begin{matrix} NO_4 \\ H \end{matrix}\right\}O_2 = C_2O_4 + NH_3 + H_2O_2 + C_4(NO_4)_3N$$

dabei einerseits als Zersetzungsproducte der Cyansäure Kohlensäure und Ammoniak und andererseits Trinitroacetonitril gebildet werden. Man trägt zur Bewerkstelligung dieser Zersetzung das feinzerriebene fulminurs. Salz nach und nach in eine erkaltete Mischung gleicher Volume rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ein (1), welche sich in einem kleinen, nur zur Hälfte damit erfüllten Kolben befindet. Letzterer ist mit einer Ableitungsröhre versehen, welche in Wasser eintaucht. Beim jedesmaligen Eintragen des Salzes in die Säure und Umschütteln findet Erhitzung statt; es entwickelt sich Kohlensäure und gleichzeitig scheidet sich eine Schichte eines öl-

bei 14° C. Das aus Wasser in seideglänzenden Nadeln krystallisirende und nicht mehr verknisternde Knallquecksilber kann ohne Gefahr im Wasserbade getrocknet werden. — (1) Mit concentrirter Schwefelsäure allein behandelt erhitzt sich ein fulminurs. Salz unter Entwickelung eines Gasgemenges, welches neben Kohlensäure ein durch Aetzkali nicht absorbirbares, nach Cyan riechendes, mit blauer Flamme brennendes und essigs. Eisenoxydul dunkelroth färbendes Gas enthält. In der sauren Flüssigkeit findet sich ein neu gebildetes Ammoniaksalz. Schischkoff vermuthete, es bilde sich bei dieser Zersetzung das Mononitroacetonitril.

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

artigen Körpers ab, von welchem ein Theil durch die Kohlensäure in das Wasser des zweiten Ballons übergeführt wird. Nach dem Eintragen von etwa 10 Grm. Salz fügt man Schwefelsäure zu, damit die ölige Schichte in den Hals des Kolbens steigt, und taucht letzteren in heifses Wasser, bis die untere Flüssigkeit klar ist. Beim Erkalten erstarrt die obere Masse, welche man zuerst auf einen porösen Stein legt, dann mit Wasser wascht, dem zuletzt etwas kohlens. Natron zugefügt ist. Durch Schmelzen in warmem destillirtem Wasser und Rectificiren über Chlorcalcium in einem trockenen Luftstrom erhält man den Körper rein. Wenn man die Darstellung beeilt und die Temperatur dabei nicht über 50° steigt, so erhält man davon etwa $^2/_3$ von dem Gewicht des angewendeten fulminurs. Natrons.

Der Körper ist weifs, fast brüchig bei gewöhnlicher Temperatur und in gelinder Wärme weich; bei 41°,6 schmilzt er und bleibt farblos; bei 60° wird die Flüssigkeit dunkel ohne Zersetzung, über 60° entwickeln sich rothe Dämpfe. Ein erbsengrofses Stück plötzlich auf 220° erhitzt bewirkt eine sehr heftige Verpuffung mit blauer Flamme, jedoch ohne Zertrümmerung des Gefäfses. In niedrigerer Temperatur findet nur eine rasche Zersetzung statt, unter Entwicklung dunkelrother, nach Cyan riechender Dämpfe. Der Körper ist schwerer als Wasser, schwimmt aber auf Schwefelsäure und kann auf dieser, wie Campher auf Wasser, angezündet werden. Er explodirt weder durch Schlag, noch durch Druck, und löst sich in absolutem Aether ohne Zersetzung. Kaltes Wasser färbt sich damit gelb, unter langsamer Entwicklung von Kohlensäure; von Alkohol wird er unter Zersetzung aufgelöst. Die Analyse dieser sehr flüchtigen und leicht zersetzbaren Substanz wurde in der Art ausgeführt, dafs dieselbe in einer kleinen, etwas Kupferoxyd enthaltenden Röhre gewogen und die dann ganz mit dem Oxyd angefüllte Röhre verkorkt und in Wasser von 50° eingetaucht wurde. Das

Kupferoxyd saugte den schmelzenden Körper gleichförmig auf; nach dem Einbringen der so vorbereiteten Röhre in das Verbrennungsrohr liefs sich die Analyse wie gewöhnlich ausführen. Die Analyse führte zu Zahlen, welche der Formel $C_4N_4O_{12} = N, C_4(NO_4)_3$ entsprechen, wonach die Verbindung *Trinitroacetonitril* ist. Leitet man in die Lösung dieses Körpers in wasserfreiem Aether trockenes Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich neben Schwefel ein krystallinischer Körper ab, der beim Kochen mit Wasser und Verdampfen des Filtrats in glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt, welche löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether sind und beim Erhitzen verpuffen. Die Analyse dieses Körpers führte zur Formel $C_4H_4N_4O_8 = N, C_4(NO_4)_2(NH_4)$. Er verflüchtigt sich bei 100° langsam, unter Entwicklung scharf riechender Dämpfe, aber ohne Zersetzung zu erleiden. Schischkoff betrachtet diesen Körper als Acetonitril, worin 2 H durch 2 (NO_4) und 1 H durch (NH_4) ersetzt sind; er nennt ihn *acetonitrile binitroammonié (Dinitrammonioacetonitril)*. Das Trinitroacetonitril wird bei der Bildung dieses Körpers durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff ganz ausnahmsweise zersetzt; statt dafs sonst NH_2 an die Stelle von NO_4 tritt, findet hier ein Ersatz von NO_4 durch NH_4 statt, nach der Gleichung : $C_4(NO_4)_3N + 4\ S_2H_2 = 8\ S + C_4(NO_4)_2(NH_4)N + 2\ H_2O_2$. Während das sauerstoffreichere Trinitroacetonitril sehr flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur und leichtlöslich in Alkohol und Aether und fast unlöslich ist in Wasser, ist das wasserstoffreichere Dinitrammonioacetonitril nur wenig flüchtig bei 140°, fast unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Alkohol, aber leichtlöslich in Wasser. (Sein weiteres Verhalten vgl. S. 284.) Aetzendes Kali wirkt in der Siedehitze lebhaft ein; ohne alle Ammoniakentwicklung erhält man beim Erkalten ein gelbes, schön krystallisirtes Salz, löslicher in heifsem Wasser, als in kaltem. Mit wässerigem Ammoniak entsteht ein analoges Salz. Beide Salze zersetzen sich leicht, selbst unter

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

Wasser, mit Gasentwickelung; das trockene (21,6 pC. Kalium enthaltende) Kalisalz decrepitirt stark. — Beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung von Trinitroacetonitril mit salpeters. Silberoxyd entsteht ein gelber, aus heifsem Wasser in grofsen Nadeln krystallisirender Niederschlag, dessen Analyse zur Formel $C_4N_{10}H_{14}Ag_2O_{26} = C_4(NO_4)_3NAg_2O_2(NH_3)_2 + 2\ NO_6Am$ führte. Wasserfreier, mit Ammoniak gesättigter Aether liefert unter starker Wärmeentwickelung mit Trinitroacetonitril sogleich einen gelben, in Aether unlöslichen Körper, welcher aus Alkohol in langen gelben zerfliefslichen Nadeln krystallisirt. Schischkoff vermuthet, er sei eine Verbindung des angewendeten Nitrils mit 2 Aeq. Ammoniak. — In Berührung mit Wasser (1) färbt sich das Trinitroacetonitril gelb, unter langsamer Entwickelung von Kohlensäure. In der Wärme tritt eine energische Reaction ein, und man erhält endlich eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche beim Verdundunsten einen gelben, wohlkrystallisirten Körper hinterläfst, der sich einige Tage unzersetzt erhält, sich wenig in Aether, sehr leicht aber in heifsem Alkohol löst und daraus krystallisirt. Die Krystalle scheinen dem System des schiefen symmetrischen Prisma's anzugehören; sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die Analyse führte zur Formel $C_2H_4N_4O_{12} = C_2(NO_4)_3(NH_4)$, wonach der Körper sich betrachten läfst als Methylwasserstoff C_2H_4, worin 3 At. Wasserstoff durch $3\ NO_4$ und das vierte At. Wasserstoff durch NH_4 ersetzt sind. Schischkoff nennt defshalb diesen Körper Ammonium-Trinitromethylür. Seine Bildung geht nach der Gleichung : $C_2N,\ C_2(NO_4)_3 + H_4O_4 = C_2O_4 + C_2(NO_4)_3(NH_4)$ vor sich. Löst man Trinitroacetonitril bei gelinder Wärme in starkem Alkohol, so

(1) Erhitzt man Trinitroacetonitril mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad, so zersetzt es sich unter heftiger Explosion; unter gewöhnlichem Druck findet bei 100° ohne bedeutende Gasentwickelung eine lebhafte Einwirkung statt.

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

erhält man ohne alle Kohlensäureentwicklung eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit, welche Krystalle von Ammonium-Trinitromethylür absetzt. Aus der Mutterlauge wird auf Zusatz von viel Wasser eine ätherartige Flüssigkeit abgeschieden, welche nicht näher untersucht ist und von welcher Schischkoff vermuthet, sie sei eine Verbindung von Kohlensäure mit Ammonium-Trinitromethylür 2 C_2O_4, $C_2(NO_4)_3(NH_4)$, analog der Disulfometholsäure 2 S_2O_6, C_2H_3, H.

Behandelt man nach Schischkoff (1) das Ammonium-Trinitromethylür mit Kalk, so entwickelt sich schon in der Kälte reichlich Ammoniak; concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus eine Säure, welche mit Ammoniak die ursprüngliche Verbindung mit allen ihren Eigenschaften wieder erzeugt. Die Analyse des durch Schwefelsäure ausgeschiedenen Körpers führte zur Formel $C_2HN_3O_{12}$ $= C_2(NO_4)_3H$. Schischkoff betrachtet ihn als Trinitromethylwasserstoff, und nennt ihn, dem Chloroform entsprechend, *Nitroform*. Das Nitroform ist farblos, unter 15° fest, in Würfeln oder vielleicht in Rhomboëdern krystallisirend, leicht in Wasser mit dunkelgelber Färbung löslich. Es ist sehr brennbar, riecht sehr unangenehm und schmeckt sehr bitter. Rasch erhitzt explodirt es mit Heftigkeit. Unter gewöhnlichem Luftdruck läfst es sich nicht unzersetzt destilliren; bei 100° wird es unter reichlicher Gasentwickelung zerlegt. Die Salze des Nitroforms sind krystallisirbar, schön gelb, explodirend, bisweilen freiwillig unter Gasentwickelung zerfallend. Das wasserfreie Nitroform läfst sich an einem kühlen Orte ohne Zersetzung aufbewahren. Zu seiner Darstellung behandelt man Ammonium-Trinitromethylür mit concentrirter Schwefelsäure, wo sich das Nitroform an der Oberfläche als eine sehr dünnflüssige, beim Erkalten erstarrende Schichte ansammelt; die Schwefelsäure verbindet sich hierbei mit Ammoniak. Das

(1) Compt. rend. XLV, 144; Instit. 1857, 245; Ann. Ch. Pharm. CIII, 364; Chem. Centr. 1857, 685.

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

von der Schwefelsäure getrennte Nitroform wird gereinigt, indem man es zwei- bis dreimal durch Abkühlen krystallisiren läfst und jedesmal das Flüssigbleibende abgiefst. Das gelbe krystallinische Salz, welches sich bei Behandlung von Trinitroacetonitril mit Aetzkali bildet, liefert mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls Nitroform.

Das oben (S. 281) als Zersetzungsproduct des Trinitroacetonitrils durch Schwefelwasserstoff erwähnte Dinitrammonioacetonitril, N, $C_4(NO_4)_2(NH_4)$, ist, nach weiteren Untersuchungen von L. Schischkoff und A. Rösing (1), obwohl gegen Reagentien völlig neutral sich verhaltend, eine Säure, sofern sein Wasserstoffgehalt theilweise durch Metalle ersetzbar ist. Kocht man seine wässerige Lösung mit Silberoxyd, so krystallisirt aus dem erkaltenden Filtrat ein leicht explodirendes Salz, welches wenig in kaltem, reichlich in heifsem Wasser löslich ist. Es hat die Formel $C_4H_3N_4AgO_8 = NC_4(NO_4)_2(NH_3Ag)$. Mit concentrirter Kalilauge gekocht liefert das Dinitroammonioacetonitril ohne Ammoniakentwickelung ein Kalisalz, welches wahrscheinlich dem vorstehenden Silbersalze analog zusammengesetzt ist. Hieraus geht hervor, dafs das Dinitroammonioacetonitril keine Verbindung von Dinitroacetonitril mit Ammoniak, kein Ammoniaksalz ist; es ist eine Säure, in welcher Wasserstoff durch Ammonium vertreten ist, ohne dafs das Product die Eigenschaft eines Ammoniaksalzes hat. Bei Behandlung von Dinitroammonioacetonitril mit concentrirter Schwefelsäure unter zeitweiser Erwärmung im Wasserbade bildet sich nach und nach und unter schwacher Gasentwickelung eine ölige Schichte auf der Säure, mit welcher letzteren Ammoniak in Verbindung getreten ist. Die ölige Schichte krystallisirt in einer Kältemischung in schönen grofsen Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur alsbald schmelzen. Die vorläufige Ana-

(1) Compt. rend. XLV, 273; Instit. 1857, 290; Ann. Ch. Pharm. CIV, 249; J. pr. Chem. LXXIII, 162.

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

lyse dieses Körpers, welcher beim Erhitzen explodirt, in Wasser unlöslich, in Ammoniak sehr schwer löslich ist, entsprach annähernd der Formel $C_{10}N_5HO_8$. Schischkoff u. Rösing geben als wahrscheinlichen rationellen Ausdruck die Formel Cy_3, $C_4(NO_4)_2H$; die Atomgruppe $C_4(NO_4)_2H$ wäre in diesem Falle dreiatomig. — Beim Kochen von Dinitroammonioacetonitril mit concentrirter Kalilauge entwickelt sich viel Ammoniak, unter allmäliger Ausscheidung eines in Prismen krystallisirenden, in der Aetzlauge nur wenig löslichen Salzes. Dasselbe löst sich nur wenig in kaltem, reichlich in siedendem Wasser oder Alkohol. Aus diesen Lösungen krystallisirt es in hellgelben, der Pikrinsäure ähnlichen Blättern; es explodirt beim Erhitzen und reagirt neutral. Die Analyse führte zur Formel $C_{20}H_7N_{12}K_7O_{54}$, woraus Schischkoff u. Rösing den complicirten Ausdruck $5\,(C_4(NO_4)_2HK) + 2\,NO_6K + H_2O_2$ entwickeln. Die Verbindung zersetzt sich mit verdünnten Säuren unter Gasentwickelung; mit concentrirter Schwefelsäure tritt Explosion ein.

Von den vorstehend beschriebenen Thatsachen ausgehend stellt Schischkoff für die Knallsäure und Fulminursäure folgende Formeln auf.

Knallsäure $C_8N_4H_4O_8$

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2NH \\ C_2O_2NH \end{matrix}\right\} NC_4(NO_4)H_2$$

oder

$$N_2\left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ H_2 \\ C_4(NO_4)H_2 \end{matrix}\right.$$

Fulminursäure $C_6H_3H_3O_6$

$$C_2O_2NH,\ NC_4(NO_4)H_2$$

oder

$$N_2\left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \\ C_4(NO_4)H_2 \end{matrix}\right.$$

Als weitere Stützen dieser rationellen Formeln betrachtet er: das Zerfallen der Knallsäure in 2 Körper, von welchen der eine 6, der andere 2 At. Kohlenstoff enthält; die Spaltung der Knallsäure in Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak durch Schwefelsäure; das Verhalten des knalls. Kupferoxyd-Ammoniaks gegen Schwefelwasserstoff; die Existenz zweier Verbindungen des Knall-

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

quecksilbers mit Wasser und mit Jodkalium : $C_8N_4Hg_4O_8 + H_2O_2$ und $C_8N_4Hg_4O_8 + KJ$. Die Formel der Knallsäure erkläre, warum bei gewissen knalls. Salzen die eine Hälfte des Metalls bei Doppelzersetzungen sich verschieden von der anderen Hälfte verhalte. Ein Alkalisalz der einbasischen Fulminursäure liefert beim Kochen mit Quecksilberoxyd (sowie Knallquecksilber bei Einwirkung eines Chloralkalimetalls) eine in Wasser ziemlich lösliche, aber nicht ohne Zersetzung umkrystallisirbare käsige Verbindung, für welche Schischkoff vorläufig die Formel $C_6N_3H_2NaO_6 + 2HgO$ annimmt. Aus der Auflösung dieses Körpers fällt Kupfer das Quecksilber nicht; mit Salmiak liefert sie eine Fällung von weifsem Präcipitat, der alles Quecksilber enthält. Bei nicht überschüssigem Salmiak wird das ursprüngliche fulminurs. Salz wieder gebildet. — Auch bei Vergleichung der Knallsäure mit der Trigensäure ergiebt sich eine Analogie in der Zusammensetzung und Bildung. Die Trigensäure $2\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O_2 + N\begin{matrix}H_2\\C_4H_3\end{matrix}$ verhält sich zum Biuret $2\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O_2 + NH_3$ wie die Natanson'sche Base $N\begin{matrix}H_2\\C_4H_3\end{matrix}$ zum Ammoniak. Wie die Trigensäure durch Einwirkung von 3 Aeq. Cyansäure auf 1 Aeq. Aldehyd entsteht, so erzeugt sich die Knallsäure durch eine analoge Reaction :

$$\underset{\text{Aldehyd}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \left.\begin{matrix}C_2O_2NH\\C_2O_2NH\\C_2O_2NH\end{matrix}\right\} = C_2O_4 + \underset{\text{Trigensäure}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3,\ H_2,\ N\\C_2O_2,\ N,\ H\\C_2O_2,\ N,\ H\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Nitroessigsäure}}{\left.\begin{matrix}C_4H_2(NO_4)\\H\end{matrix}\right\}O_4} + \left.\begin{matrix}C_2O_2NH\\C_2O_2NH\\C_2O_2NH\end{matrix}\right\} = C_2O_4 + H_2O_2 + \underset{\text{Knallsäure}}{\left.\begin{matrix}C_4H_2(NO_4)N\\C_2O_2,\ N,\ H\\C_2O_2,\ N,\ H\end{matrix}\right\}}$$

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol wäre danach zu unterscheiden : die Bildung von Essig-

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

säure und salpetriger Säure; die Bildung von Nitroessigsäure; die Bildung von Cyansäure und endlich die Umsetzung dieser beiden letzteren nach der Gleichung. Die Entstehung der Cyansäure erklärt Schischkoff durch eine Reduction der salpetrigen Säure durch den Kohlenstoff und Wasserstoff des Alkohols.

In einer späteren (1858 erfolgten) Mittheilung (1), welche wir der Uebersichtlichkeit halber schon jetzt hier anfügen, beharrt Kekulé mit Beziehung auf die oben besprochene Ansicht Schischkoff's über die Constitution der Knallsäure und Fulminursäure (Isocyanursäure) bei der von ihm angenommenen Formel $C_2(NO_4)CyHg_2$, für das Knallquecksilber. Abgesehen von der Thatsache, dafs beim Erhitzen mit Natronkalk aus dem Knallquecksilber nicht $^3/_4$ (7,4 pC.) seines Stickstoffgehalts — wie die Schischkoff'sche Formel voraussetzen liefse — als Ammoniak entwickelt werde, sondern nur 6,2 pC. (etwas mehr als die Hälfte (4,9 pC.), findet Kekulé in dem Verhalten des Broms zum Knallquecksilber eine weitere Stütze seiner Formel, sofern hierbei neben Bromquecksilber ein Körper entsteht, welcher das Cyan noch enthält, und welcher die Formel $C_2(NO_4)CyBr_2$ besitzt, welcher also als Knallquecksilber betrachtet werden kann, worin das Quecksilber durch Brom ersetzt ist. — Versetzt man unter Wasser befindliches Knallquecksilber mit Brom, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwindet, und destillirt dann, so geht mit den Wasserdämpfen ein nach Chlorpikrin riechendes Oel über, welches wahrscheinlich Brompikrin und einen in der Kälte oder beim Verdunsten in farblosen Krystallen daraus anschiefsenden Körper enthält. Für diesen Körper wurde die obige Formel gefunden. Kekulé nennt ihn *Dibromnitroacetonitril* oder *Cyandibrompikrin*. In Wasser

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 279; Anzeige der Resultate Chem. Centr. 1858, 269.

Knallsäure und davon sich ableitende Verbindungen.

ist er ganz unlöslich; aus der Lösung in Aether oder Alkohol erhält man ihn in wohlausgebildeten glänzenden Krystallen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur die Augen stark angreifende Dämpfe entwickeln, bei 50° schmelzen und bei 130 bis 135° unter gleichzeitiger Zersetzung ins Sieden kommen. Bei stärkerem Erhitzen der Dämpfe erfolgt Explosion. Durch Kochen mit Kali und Eisenoxydoxydulsalz läfst sich der Cyangehalt nachweisen. Bei einem grofsen Ueberschufs an Brom liefert das Knallquecksilber weniger Cyandibrompikrin; auch verwandelt sich letzteres bei Behandlung mit Brom oder Chlor in ölartiges Brom- oder Chlorpikrin. Bringt man Jod zu in Alkohol vertheiltem Knallquecksilber, so entsteht Quecksilberjodid und aus der alkoholischen Lösung setzen sich beim Verdunsten, neben letzterem, jodhaltige, dem Chlorpikrin ähnlich riechende Krystalle ab. Eine concentrirte wässerige Lösung von fulminurs. Kali erwärmt sich auf Zusatz von Brom unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäure und gleichzeitiger Ausscheidung von ölartigen Tropfen, welche in dem Fall Krystalle von Cyandibrompikrin absetzen, wenn kein Ueberschufs an Brom angewendet wurde. Kekulé schliefst aus der Entwickelung von Kohlensäure hierbei, dafs die Fulminursäure eine complexere Zusammensetzung habe, als die Knallsäure. Enthielte letztere — wie diefs Schischkoff annimmt (vgl. S. 285) — 2 At. Cyansäure, die Fulminursäure aber nur 1 At. Cyansäure auf 1 At. Nitroacetonitril, so müfste aus Knallquecksilber bei Behandlung mit Brom mehr Kohlensäure als aus fulminurs. Salz gebildet werden, was nicht stattfindet.

Fulminursäure.

Rammelsberg (1) hat die Krystallform mehrerer fulminurs. Salze bestimmt. Für das monoklinometrisch krystallisirende *fulminurs. Kali*, welches die Flächen $\infty P . \infty P\infty . 0P . + P\infty . - P\infty . - 2P$ zeigt (die Krystalle

(1) In der S. 5 angef. Schrift, 178. Frühere Bestimmungen der Form des Kali- und des Ammoniaksalzes vgl. in Jahresber. f. 1855, 462.

Fulminursäure.

sind in der Richtung der Orthodiagonale prismatisch ausgebildet), fand er das Verhältniſs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,8704 : 1 : 2,3113, den Winkel der geneigten Axen = 83°32′, die Neigung ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 56°34′, 0P : ∞P = 93°4′, 0P : + P∞ = 125°2′, 0P : — P∞ = 132°51′. Für das mit dem vorhergehenden Salze isomorphe *fulminurs. Ammoniak* bestimmte er das Axenverhältniſs = 1,8205 : 1 : 2,4015, den Winkel der geneigten Axen = 79°6′; die gleichfalls in Richtung der Orthodiagonale prismatisch ausgebildeten Krystalle sind an den Enden oft durch — P zugeschärft; es ist 0P : + P∞ = 120°6′, 0P : — P∞ = 133°58′, — P : — P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 74°42′. Der *fulminurs. Baryt* zeigt gleichfalls in Richtung der Orthodiagonale prismatisch ausgebildete monoklinometrische Krystalle, mit den Flächen ∞P . + P∞ . — P∞ . 0P . (P∞), dem Verhältniſs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 2,032 : 1 : 2,348, dem Winkel der geneigten Axen = 72°27′, der Neigung ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 54°36′, 0P : ∞P = 97°57′, 0P : + P∞ = 120°36′, 0P : — P∞ = 140°45′, 0P : (P∞) = 114°0′. Die gleichfalls monoklinometrischen Krystalle des *fulminurs. Strontians* zeigen die Combination + P . — P . 0P . ∞P∞, das Verhältniſs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 2,718 : 1 : 3,458, den Winkel der geneigten Axen = 82°50′, die Neigung + P : + P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 47°42′, — P : — P daselbst = 53°4′, + P : — P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 140°49′, im basischen = 149°28′, 0P : + P = 102°57′, 0P : — P = 107°35′.

Säuren und dahin Gehöriges. Oxalsäure.

Im Anschluſs an die im Jahresber. f. 1856, 446 mitgetheilten Analysen oxals. Salze geben A. Souchay und

Oxalsäure. E. Lenfsen (1) die weiteren Resultate ihrer Untersuchungen über diese Salze. — Aus löslichen Strontiansalzen fällt oxals. Ammoniak in der Kälte *neutralen oxals. Strontian*, $2 SrO, C_4O_6 + 5 HO$, als lockeres weifses Pulver, löslich in 12000 Theilen kalten Wassers, sehr wenig löslich in concentrirter heifser Oxalsäure, ziemlich löslich in Ammoniaksalzen. Bei Anwendung von oxals. Kali erhält man ein kalihaltiges Salz. Bei 60° verliert das Salz (mit 5 At. Wasser) 1 Atom, bei 100° zwei weitere Atome Wasser; die beiden letzten Atome entweichen erst bei 150°. Fällt man eine siedende Lösung von salpeters. Strontian mit oxals. Ammoniak und kocht den Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit, so erhält man ein Salz von der Formel $2 SrO, C_4O_6 + 2 HO$, welches bei 100° kein Wasser verliert. Das von Wicke (2) beschriebene Salz $2 SrO, C_4O_6 + 6 HO$ konnten Souchay und Lenfsen nicht erhalten; sie vermuthen, er habe ein Gemenge von saurem und neutralem Salz analysirt, wie man es durch Fällung einer concentrirten Lösung von Oxalsäure mit wenig salpeters. Strontian oder Chlorstrontium erhalte. Der Strontiangehalt mehrerer in dieser Weise in Krystallrinden erhaltenen Präparate sprach für die Existenz eines Doppelsalzes von der Formel $2 SrO, C_4O_6 + SrO, HO, C_4O_6 + 4 HO$. Reiner *saurer oxals. Strontian*, $SrO, HO, C_4O_6 + 2 HO$, wurde einmal beim Vermischen einer ziemlich concentrirten Lösung von Chlorstrontium mit 1 bis 2 Volumen starker Salzsäure und 3 bis 4 Volumen bei 60° gesättigter Oxalsäurelösung erhalten. Nach mehrtägigem Stehen bei 0° schieden sich neben Oxalsäure und neutralem Salz Krusten des sauren Salzes in meist drusenförmig verwachsenen säulenförmigen stark glänzenden Krystallen

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 35, 41 u. CIII, 308; im Ausz. J. pr Chem. LXXI, 295; LXXIII, 42; Chem. Centr. 1857, 519 (auch einen Theil der schon im Jahresber. f. 1856 mitgetheilten Resultate enthaltend) u. 923. — (2) Jahresber. f. 1854, 387.

Oxalsäure.

mit pyramidalen Endflächen aus. Die Krystalle verwitterten an der Luft und zerfielen mit Wasser in Oxalsäure und neutrales Salz. — *Oxals. Quecksilberoxyd*, $2HgO, C_4O_6$, erhält man rein, als amorphes weifses Pulver, beim Zufügen einer Lösnng von salpeters. Quecksilberoxyd zu überschüssig bleibender Oxalsäure, oder bei längerem Digeriren von gelbem Quecksilberoxyd mit Oxalsäure. Es ist leicht löslich in Salzsäure, schwieriger in kalter Salpetersäure, unlöslich in Oxalsäure; von kohlens. und phosphors. Natron wird es zersetzt. Beim Erhitzen mit Salmiaklösung zerfällt es unter Kohlensäureentwickelung in oxals. Ammoniak und Quecksilberchlorür. Beim vorsichtigen Erhitzen im Oelbade auf 162° verzischt das Salz, indem reines weifses oxals. Quecksilberoxydul bleibt; in höherer Temperatur erhält man nur Kohlensäure und metallisches Quecksilber. Das trockene Salz explodirt stark gerieben mit heftigem Knall. Ein saures Oxydsalz existirt nicht. — *Oxals. Quecksilberoxyd-Kali*, $HgO, KO, C_4O_6 + 2HO$, bildet sich beim Eintragen von frisch gefälltem oxals. Quecksilberoxyd in eine concentrirte siedende Lösung von neutralem oxals. Kali; aus dem Filtrat krystallisirt das Doppelsalz in kleinen weifsen, schön irisirenden Krystallschuppen, die unter dem Mikroscop als quadratische Säulen erscheinen. Es wird durch Wasser zersetzt; bei 100° wird es unter Wasserverlust schwarz; auch im Lichte erleidet es eine Zersetzung. In oxals. Natron ist das oxals. Quecksilberoxyd unlöslich. In derselben Weise wie das Kalidoppelsalz erhält man *oxals. Quecksilberoxyd-Ammoniumoxyd*, $HgO, NH_4O, C_4O_6 + 2HO$, in weifsen, am Lichte und in der Wärme leicht zersetzbaren mikroscopischen Säulchen. — Das *oxals. Manganoxydul*, durch Fällung eines Manganoxydulsalzes mit Oxalsäure oder Digestion von kohlens. Manganoxydul mit der Säure erhalten, hat nach Souchay u. Lenfsen die Formel $2MnO, C_4O_6 + 5HO$. Es löst sich in 2460 Th. kalten und 1250 Th. siedenden Wassers. Eine Spur von oxals. Kali oder Ammoniak vermehrt die

Oxalsäure. Löslichkeit sehr. Das bei 100° getrocknete Salz ist wasserfrei, wie auch Liebig (1) angiebt (2). — *Oxals. Manganoxydul-Kali*, MnO, KO, C_4O_6 + 2HO, erhält man beim Eintragen von oxals. Manganoxydul in eine siedende concentrirte Lösung von oxals. Kali und Erkalten des Filtrats in röthlichen Krusten. Bei 100° verliert das Salz alles Wasser. Aus einer Lösung von oxals. Manganoxydul in oxals. Natron scheiden sich Krystallkrusten von wechselndem Mangangehalt ab. — Mit oxals. Ammoniak bildet das oxals. Manganoxydul eine Reihe von Doppelsalzen, analog den Magnesiadoppelsalzen, für welche Souchay und Lenſsen die allgemeine Formel xMnO, NH_4O, C_4O_6 + 2NH_4O, C_4O_6 + 8HO aufstellen. Je nach der Verdünnung und dem Verhältniſs der näheren Bestandtheile bildet sich ein anderes dieser Doppelsalze. Ein dem Kalidoppelsalz entsprechendes Salz, von der Formel MnO, NH_4O, C_4O_6 + 2HO, erhält man ganz wie dieses, in mikroscopischen quadratischen Prismen; aus dessen Mutter-

(1) Jahresber. f. 1855, 379. — (2) Auch H. Croft (Chem. Gas. 1857, 62; J. pr. Chem. LXXIII, 59; Pharm. Centr. 1857, 233) hat oxals. Manganoxydul auf verschiedene Weise dargestellt und analysirt, um Aufschluſs zu erhalten über den von Graham (L. Gmelin's Handb. d. Chemie IV, 848) einerseits (mit 3 At. = 24,16 pC.), von Hausmann und Löwenthal (Jahresber. f. 1853, 409) andererseits (mit 2 At.) verschieden angegebenen Wassergehalt dieses Salzes. Durch Fällung concentrirter und heiſser Auflösungen von schwefels. Manganoxydul mit Oxalsäure erhält man einen weiſsen körnigen Niederschlag, der bei 100° nichts an Gewicht verliert und nach der Formel MnO, C_2O_3, 2 HO zusammengesetzt ist. In einer Auflösung von schwefels. Manganoxydul in 30 Th. Wasser erzeugt Oxalsäure einen schwach violetten Niederschlag, der in einigen Tagen weiſs und körnig wird und dieselbe Zusammensetzung besitzt. Fällt man schwefels. Manganoxydul (in 30 oder 100 Th. Wasser gelöst) mit oxals. Kali, so erhält man einen blaſsvioletten krystallinischen, der Benzoësäure ähnlichen Niederschlag, welcher bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich ist. Er hat die Formel MnO, C_2O_3, 3 HO. Bei 100° verliert er 1 At. Wasser und wird weiſs. Bei längerem Erhitzen dieses Salzes an der Luft erhält man rothes krystallinisches Manganoxyd.

Oxalsäure.

lauge scheiden sich in der Kälte Krystallrinden von der Formel $2(MnO, NH_4O, C_4O_6) + 2NH_4O, C_4O_6 + 8HO$ ab und die Mutterlauge dieses letzteren Salzes liefert warzige Krystallrinden, entsprechend der Zusammensetzung $MnO, NH_4O, C_4O_6 + 2(2NH_4O, C_4O_6) + 8HO$. Bei langem Stehen scheidet sich nochmals aus der Mutterlauge ein Salz $MnO, NH_4O, C_4O_6 + 3(2NH_4O, C_4O_6) + 8HO$ ab. Alle diese Doppelsalze werden von Wasser zersetzt, verwittern an der Luft und sind, je nach dem Mangangehalt, röthlich oder weiſs; die manganreicheren bilden Prismen, die anderen Krystallrinden oder Warzen. — Fügt man oxals. Manganoxydul zu einer siedenden Lösung von oxals. Ammoniak bis zur Sättigung, filtrirt und mischt Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit darnach riecht, so fällt ein weiſses oder schwach grünliches Krystallmehl nieder, welches nach der Formel $2MnO, C_4O_6 + NH_3 + 6HO$ zusammengesetzt ist. Winkelblech hatte diese Verbindung früher mit anderem Resultate untersucht. Sie zersetzt sich mit Wasser und wird braun, unter Sauerstoffaufnahme; der ganze Wassergehalt entweicht bei 100°. — *Oxals. Quecksilberoxydul*, $2Hg_2O, C_4O_6$, erhält man durch Fällung von salpeters. Quecksilberoxydul mit überschüssiger Oxalsäure als weiſsen Niederschlag, unauflöslich selbst in heiſsem Wasser. Bei Digestion von Quecksilberoxydul mit Oxalsäure in der Wärme entsteht oxals. Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber; gerade so zerfällt das Oxydulsalz bei 100°, in Folge des Gehaltes an hygroscopischem Wasser; das (S. 291) bei 164° aus Oxydsalz entstehende wasserfreie oxals. Quecksilberoxydul zerfällt erst bei 175°. In Oxalsäure ist das Salz unlöslich, in heiſser Salpetersäure leicht löslich; in Cyan- und Schwefelcyankalium löst es sich leicht beim Erwärmen, unter Abscheidung von Metall; auch in Ammoniaksalzen ist es etwas löslich. Beim Erwärmen mit oxals. Kali, -Natron oder -Ammoniak entstehen oxals. Quecksilberoxyd-Doppelsalze, unter Abscheidung von Metall. Beim Schlagen verhält es sich wie das

Oxalsäure. oxals. Quecksilberoxyd. Das grauschwarze Pulver, welches durch Einwirkung von Ammoniak auf oxals. Quecksilberoxydul entsteht, hat keine constante Zusammensetzung; Harff hat dafür die Formel $3 Hg_2O$, NH_3, C_2O_3 gegeben. — *Oxals. Silberoxyd.* Aus salpeters. Silberoxyd wird durch Oxalsäure fast alles Silber als weifser krystallinischer Niederschlag gefällt, der sehr wenig löslich in kaltem, etwas löslicher in heifsem Wasser, ganz unlöslich in Aether und Alkohol ist. Das Salz löst sich leicht in Ammoniak und kohlens. Ammoniak; die Lösung wird am Lichte dunkelbraun und liefert beim langsamen Verdunsten im Dunkeln das Salz in grofsen, harten, glänzenden Säulen. Es ist wasserfrei $= 2 AgO, C_4O_6$, zersetzt sich zwischen 110 und 150° und detonirt beim plötzlichen Erhitzen. Mit oxals. Alkalien, worin das Salz unlöslich ist, bildet es keine Doppelsalze. Leitet man über trockenes oxals. Silberoxyd wasserfreies Ammoniak, so schwillt das Salz schwammartig auf, unter Bildung einer in Wasser leicht löslichen, alkalisch reagirenden Verbindung von der Formel $2 AgO, C_4O_6 + 4 NH_3$. Säuren scheiden aus dieser Verbindung wieder oxals. Silberoxyd ab. Versetzt man eine heifse Lösung von Cyanquecksilber mit oxals. Silberoxyd und dann mit Ammoniak im Ueberschufs, so scheidet sich zuerst oxals. Quecksilber und aus dem Filtrat perlmutterglänzende Blätter der Verbindung $2 AgCy + NH_3$ ab. — *Oxals. Cadmiumoxyd*, $2 CdO, C_4O_6 + 6 HO$. Das wasserfreie Salz entsteht als weifses amorphes Pulver durch Digestion von kohlens. Cadmiumoxyd mit Oxalsäure. Aus Chlorcadmium fällt Oxalsäure oder oxals. Ammoniak einen weifsen, aus mikroscopischen tafelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag von obiger Zusammensetzung. Marchand hatte nur 4 At. Wasser in dem Salze gefunden. Es ist in 13000 Th. kalten und 11000 Th. siedenden Wassers löslich, nur wenig löslicher in Essigsäure und Oxalsäure, leichtlöslich in Mineralsäuren, Ammoniak und Ammoniaksalzen. Die Angabe von Marchand, dafs das

Oxalsäure.

Salz bei 340° Cadmiumsuboxyd Cd_2O hinterlasse, fanden Souchay und Lenſsen, wie schon A. Vogel, nicht bestätigt; es bleibt ein grüngelbes, aus Cadmiumoxyd und Metall bestehendes Pulver. — *Oxals. Cadmiumoxyd-Kali*, $CdO, KO, C_4O_6 + 2HO$, erhält man durch Sättigen einer siedenden Lösung von oxals. Kali mit oxals. Cadmiumoxyd. Es setzt sich aus dem Filtrat in mikroscopischen Quadratoctaëdern ab, welche bei 100° den Wassergehalt verlieren und durch Wasser zersetzt werden. Das Natrondoppelsalz, $CdO, NaO, C_4O_6 + 2HO$, wird in derselben Weise erhalten. — Ammoniakdoppelsalze existiren mehrere. Ein Salz von der Formel $2CdO, C_4O_6 + 2NH_3 + 4HO$ krystallisirt aus mit oxals. Cadmiumoxyd gesättigtem Ammoniak in Nadeln, welche an der Luft Ammoniak verlieren. Ein zweites Salz von der Formel $2(CdO, NH_4O, C_4O_6) + 5(2NH_4O, C_4O_6) + 18HO$ scheidet sich in mikroscopischen Krystallen aus, wenn eine in der Siedhitze mit oxals. Cadmiumoxyd gesättigte Lösung von oxals. Ammoniak nach dem Filtriren mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt wird. Beim Erkalten ohne Wasserzusatz erhält man harte Krystallkrusten von der Formel $2(CdO, NH_4O, C_4O_6) + 7(2NH_4O, C_4O_6) + 22HO$. Das von Rammelsberg (1) untersuchte Doppelsalz hat nach der Ansicht von Souchay und Lenſsen die Formel $2(CdO, NH_4O, C_4O_6) + 3(2NH_4O, C_4O_6) + 14HO$. Alle diese Doppelsalze werden durch Wasser unter Ausscheidung von oxals. Cadmiumoxyd zersetzt; sie sind leichtlöslich in Ammoniak, unlöslich in Weingeist.

Senarmont fand, wie Rammelsberg (2) mittheilt, die Krystalle des *oxals. Beryllerde-Ammoniaks* $BeO, C_2O_3 + NH_4O, C_2O_3$ (3) rhombisch, mit den Flächen $\infty\check{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . 0P . P . 2P . \infty P . \check{P}\infty . \bar{P}\infty . 2\bar{P}\infty . 4\bar{P}\infty$, dem Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,8759 :

(1) Jahresber. f. 1855, 465. — (2) In der S. 5 angef. Schrift, 119. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 360.

1 : 1,7413, und den Neigungen P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 121°0′, im makrodiagonalen = 111°34′, im basischen = 96°44′, 2P : 2P in diesen drei Hauptschnitten = 105°56′, 93°10′, 132°4′, ∞P : ∞$\bar{P}$∞ = 138°47′, 0P : $\breve{P}$∞ = 143°27′, 0P : $\bar{P}$∞ = 139°45′.

Oxamid.

C. Bertagnini (1) hat in Folge der Versuche von Church (2) über die Zersetzung der Aetheroxalsäure beim Erhitzen mit Glycerin, wobei sich ameisens. Aethyl bildet, das Verhalten des Oxamids unter denselben Umständen untersucht. Mit der zehnfachen Menge entwässerten Glycerins gemengtes Oxamid bleibt beim Erhitzen auf 100 bis 120° unverändert; gegen 180° sublimirt reines kohlens. Ammoniak. Für sich selbst erhitzt erleidet das Oxamid bei 180° keine Veränderung. Beim Erhitzen von Oxamid mit wasserfreier Phosphorsäure entwickelt sich Cyangas neben Kohlenoxyd und Kohlensäure. Nimmt man auf 1 Th. Oxamid 8 Th. oder mehr Phosphorsäure und erhitzt im Oelbade, so zersetzt sich das Gemenge ohne Schwärzung und Aufblähen. Bei 120 bis 130° beginnt die Gasentwicklung, zwischen 150 und 160° ist dieselbe ziemlich lebhaft und regelmäfsig. Bei Anwendung von 8 Th. Phosphorsäure enthielt das Gasgemenge 82,7 Vol. Cyan, 6,1 Vol. Kohlenoxyd und 11,2 Vol. Kohlensäure; bei 16 Th. Säure 71,2 Vol. Cyan, 9,1 Vol. Kohlenoxyd und 19,7 Vol. Kohlensäure. Erhitzt man 1 Th. Oxamid mit 10 bis 12 Th. geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink, so tritt bei 260 bis 270° Einwirkung ein; das Gemenge schmilzt unter Entwicklung eines Gases, welches auf 75,5 Vol. Kohlensäure 22,9 Vol. Kohlenoxyd und 1,6 Vol. Cyan enthält.

Oxaminsäure.

Oxamins. Ammoniak $NH_4O, C_4H_2NO_5$ krystallisirt nach Senarmont, wie Rammelsberg (3) mittheilt, monoklinometrisch, mit den Flächen ∞P . (∞P2) . (∞P∞) . 0P;

(1) Cimento V, 55; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CIV, 175. — (2) Jahresber. f. 1856, 488. — (3) In der S. 5 angef. Schrift, 182.

es ist das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 0,6489 : 1, die Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe = 64°23′, die Neigung ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 119°20′, (∞P2) : (∞P2) daselbst = 81°2′, 0P : ∞P = 111°55′.

Der Oxalsäure homologe Säuren.

C. Wirz (1) hat unter Will's Leitung die Säuren untersucht, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf die festen fetten Säuren des Cocosnufsöls entstehen. Die Behandlung von mehreren Pfunden der fetten Säuren mit Salpetersäure wurde so lange (mehrere Wochen) fortgesetzt, bis keine Oxydation mehr statt fand und die Masse zu einem weifsen Krystallbrei erstarrte. Dieser zerfiel mit Wasser in eine Lösung mehrerer Glieder der zweibasischen Säurereihe $C_nH_{n-2}O_8$ und in einen schweren öligen Körper, auf welchen wir S. 300 wieder zurückkommen. Aus der sauren Lösung wurden die einzelnen Säuren durch fractionirte Krystallisation aus Wasser, zuletzt aus Alkohol, so weit thunlich rein dargestellt und dieselben durch fractionirte Fällung der Silbersalze und deren Analyse identificirt. Um bei der Krystallisation aus Alkohol die Bildung zusammengesetzter Aether zu vermeiden, wurde die in gelinder Wärme bereitete alkoholische Lösung vor dem Eindampfen mit Wasser verdünnt. Es gelang Wirz in dieser Weise, aufser den schon mit Sicherheit bekannten Gliedern der Säurereihe $C_nH_{n-2}O_8$, wie Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Bernsteinsäure, ein neues, zwischen der Fettsäure und Korksäure stehendes Glied dieser Reihe aufzufinden und endlich die angezweifelte Existenz der Lipinsäure festzustellen. Oxalsäure oder die zwischen dieser und der Bernsteinsäure stehende Säure war nicht vorhanden. Die neue der Korksäure nahe stehende Säure nennt Wirz *Lepargylsäure;* sie ist dieselbe, welche Buckton (vgl. S. 303) als Oxydationsproduct des chinesischen Wachses

(1) Ann. Ch. Pharm. CIV, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 248; J. pr. Chem. LXXIII, 268.

Der Oxalsäure homologe Säuren.

aufgefunden und *Anchoïnsäure* genannt hat. Sie wurde von Wirz aus der gewöhnlich für Korksäure gehaltenen ersten körnigen Krystallisation des Oxydationsproducts der fetten Säuren des Cocosnufsöls durch Salpetersäure dargestellt, und zwar durch so lange wiederholtes Umkrystallisiren der zuerst anschiefsenden Säureportionen, bis das daraus bereitete Silbersalz der von Wirz für die Lepargylsäure ermittelten Formel $C_{18}H_{16}O_8$ entsprach (1). Die so gewonnene Säure bildet kleine runde, der Korksäure ähnliche, jedoch härtere Körnchen; nach dem Schmelzen erstarrt sie zu einer perlmutterglänzenden Masse, während die Korksäure strahlig, durchsichtig und krystallinisch erstarrt. Sie ist schwerer löslich in Wasser als Korksäure; 100 Th. Wasser von 18° lösen 0,46 Th. Säure. Bei 115° schmilzt die Säure theilweise, bei 124° vollständig. Das Silbersalz ist $C_{18}H_{14}Ag_2O_8$; das Barytsalz, $C_{18}H_{14}Ba_2O_8$, durch Sättigen der Säure mit frisch gefälltem kohlens. Baryt erhalten, bildet eine weifse, porcellanartige Masse; der Aethyläther $C_{18}H_{14}(C_4H_5)_2O_8$, durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit salzs. Gas dargestellt, ist eine gelblich gefärbte, schwach nach Reinetten riechende, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit.

Lipinsäure.

Für die Lipinsäure findet Wirz die Formel $C_{10}H_8O_8$. Laurent, welcher sie entdeckte (2), nahm $C_{10}H_8O_{10}$ an, und Gerhardt hielt sie später für Bernsteinsäure (3). Sie bildet aus Wasser krystallisirt durchscheinende Krusten, aus nebeneinander liegenden Warzen bestehend, die wieder ihrerseits aus kleinen Prismen sich zusammensetzen; in

(1) Aether löst, nach Versuchen von Wirz, aus einem solchen Säuregemenge vorzugsweise die Glieder von höherem Atomgewicht auf. Er erhielt in dieser Weise aus der ersten ätherischen Lösung der rohen Korksäure geringe Mengen einer bei 98° schmelzbaren Säure, deren Analyse der Formel $C_{20}H_{18}O_{10}$ (Laurent's Azelaïnsäure) entsprach. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXVI, 169. — (3) Die von Arppe (Jahresber. f. 1855, 468) als Zersetzungsproduct der Fettsäure durch Salpetersäure beschriebene Oxypyrolsäure hält Wirz für Pimelinsäure.

Lipinsäure.

concentrirter Lösung bilden sich häufig kranzförmig vereinigte halbkugelige Warzen. Die Säure ist destillirbar unter Wasserverlust und sublimirt dann, schon bei 100°, in langen glänzenden Nadeln; bei öfterer Destillation geht sie in wasserfreie Säure über. Ihr Schmelzpunct liegt bei 151° C. Wirz analysirte aufser der Säure das Silbersalz $C_{10}H_6Ag_2O_8$, das Kalksalz $C_{10}H_6Ca_2O_8 + 2HO$, das in flachen rhombischen Säulen krystallisirende Natronsalz $C_{10}H_6Na_2O_8 + 12HO$ und das Kupfersalz $C_{10}H_6Cu_2O_8$. Letzteres wurde nur durch Kochen von kohlens. Kupferoxyd mit der Säure und Erhitzen der sich beim Verdampfen bildenden grünen Krystallschuppen auf 150 bis 200° zur Verjagung unverbundener Säure als neutrales Salz erhalten (1).

Die Reihe der zweibasischen Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ besteht nun aus folgenden Gliedern :

		Schmelzp.	100 Th. Wasser lösen
Oxalsäure	$C_4H_2O_8$	—	—
fehlt	$C_6H_4O_8$	—	—
Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$	180°	20 (b. 10°)
Lipinsäure	$C_{10}H_8O_8$	151°	10,56 (b. 18°)
Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$	140°	7,73 »
Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$	130°	2,56 »
Korksäure	$C_{16}H_{14}O_8$	124°	1,04 »
Lepargylsäure	$C_{18}H_{16}O_8$	118°	0,46 »
Fettsäure	$C_{20}H_{18}O_8$	127°	

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, nimmt die Löslichkeit mit der Höhe des Atomgewichts ab; das gleiche gilt für den Schmelzpunkt der mittleren Glieder, ohne dafs jedoch eine Regelmäfsigkeit für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 erkennbar wäre. Wirz hat noch

(1) Wirz hebt hervor, dafs die Pyroweinsäure zwar dieselbe empirische Formel $C_{10}H_8O_8$ wie die Lipinsäure habe, aber in schiefen Prismen mit rhombischer Basis, die Lipinsäure nur in Warzen krystallisire; dafs ferner die in Wasser viel löslichere Pyroweinsäure bei 110° schmelze und ihr Ammoniaksalz durch Chlorcalcium weifs krystallinisch gefällt werde, das lipins. Ammoniak aber damit keinen Niederschlag gebe.

Lipinsäure. das Verhalten der Ammoniaksalze der mittleren Glieder dieser Säurereihe gegen einige Metallsalze studirt. So werden die Ammoniaksalze der Lepargylsäure, Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure und Bernsteinsäure alle durch Eisenchlorid gefällt, mit Chlorbaryum entsteht der Niederschlag erst auf Zusatz von Alkohol; von schwefels. Kupferoxyd wird Lepargylsäure, Korksäure und Pimelinsäure (als Ammoniaksalz) blaugrün gefällt, mit Adipinsäure entsteht erst nach einiger Zeit eine Fällung, mit Lipinsäure nur eine schwache Trübung, Bernsteinsäure wird nicht gefällt. Durch essigs. Bleioxyd werden die Ammoniaksalze aller der genannten Säuren gefällt; bei den letzteren beiden löst sich der Niederschlag theilweise oder ganz wieder auf. Mit schwefels. Eisenoxydul geben nur Lepargylsäure, Korksäure und Pimelinsäure eine Fällung; von Chlorcalcium wird lepargyls. und korks. Ammoniak gallertartig gefällt; mit Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure und Bernsteinsäure entsteht der Niederschlag erst auf Zusatz von Alkohol, und bei den letztgenannten drei Säuren ist der Niederschlag in Alkohol zum gröfsten Theil wieder löslich.

Wirz hat auch den schweren ölartigen Körper untersucht, welcher — als Oxydationsproduct von fetten Säuren durch Salpetersäure auch von Laurent und Bromeis beobachtet — bei Behandlung mit Wasser (vgl. S. 297) ungelöst bleibt. Die durch wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigte Substanz ist syrupdick, gelbröthlich, von 1,093 spec. Gew. bei 18^0, sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und concentrirter Salpetersäure und stark bitter schmeckend. Beim Erhitzen stöfst sie unter schwacher Verpuffung nach salpetriger Säure riechende Gase aus, und mit Natronkalk erhitzt entwickelt sie Ammoniak, was darauf hindeutet, dafs sie Stickstoff in der Form von Untersalpetersäure enthält. Die Substanz neutralisirt Kali und Ammoniak vollständig; die Lösung in Kali ist tiefroth, die in Ammoniak gelbroth; beim Eindampfen erhält man unkry-

stallisirbare, nach und nach schwarzbraun werdende Massen. Baryt-, Kalk-, Blei- und Kupfersalze erzeugen in der Lösung des Ammoniaksalzes flockige, pflasterartig zusammenballende Niederschläge; der gelblichweifse Niederschlag mit salpeters. Silberoxyd färbt sich rasch rothbraun. Die alkoholische Lösung lieferte durch Einleiten von salzs. Gas und Waschen mit kohlens. Natron einen angenehm obstartig riechenden Aether von 1,031 spec. Gew. bei 18°. Aus den von Wirz mit der Substanz selbst, mit dem Aether und mit Silbersalzen von verschiedener Bereitung angestellten Analysen geht hervor, dafs dieser Körper ein Gemenge von Nitrocaprylsäure, $C_{16}H_{15}(NO_4)O_4$, und Nitrocaprinsäure, $C_{20}H_{19}(NO_4)O_4$ ist, welche offenbar den Uebergang der einbasischen fetten Säuren in die verschiedenen Glieder der Säurereihe $C_nH_{n-2}O_8$ vermitteln.

Lipinsäure.

E. Marsh (1) hat über die Pimelinsäure, ihre Isolirung und einige ihrer Verbindungen Mittheilung gemacht. Zur Darstellung der Pimelinsäure läfst Marsh aus dem Gemenge mehrbasischer Säuren, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure enstehen, die Korksäure durch mehrmalige Krystallisation sich möglichst vollständig abscheiden. Die dann aus der stark eingedampften Mutterlauge herauskrystallisirenden Säuren werden nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier in warmem Wasser gelöst, mit concentrirtem wässerigem kohlens. Natron bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und dann der concentrirten Flüssigkeit Chlorbaryum zugefügt, so lange sich korks. Baryt ausscheidet. Vermischt man nun die nach dem Abkühlen von dem Niederschlag decantirte Flüssigkeit mit einer warmen concentrirten Lösung von schwefels. Kupferoxyd, so entsteht ein hellblauer Niederschlag von pimelins. Kupferoxyd. Dieses wird nach dem Auswaschen in Wasser zertheilt,

Pimelinsäure.

(1) Pimelinic acid and some of its compounds (Inaugural-Dissertation), Göttingen 1857; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CIV, 121; Chem. Centr. 1858, 44; J. pr. Chem. LXXIII, 149.

Pimelinsäure. mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die aus der verdampften Flüssigkeit zuletzt auskrystallisirende Säureportion wurde als reine Pimelinsäure betrachtet. Sie krystallisirt aus der wässerigen Lösung in harten, schwach sauer schmeckenden, warzigen Massen, sternförmigen Aggregaten nadelförmiger Krystalle. Die trockene Säure erweicht bei 112°, schmilzt bei 114 bis 115° (unvollständig getrocknete Säure bei 90°) (1) und erstarrt beim Erkalten zu einer spröden Masse nadelförmiger Krystalle. Sie löst sich schon ziemlich leicht in kaltem, sehr reichlich in siedendem Wasser, leicht auch in Alkohol und Aether. Bei hoher Temperatur kommt sie ins Sieden, bräunt sich etwas und destillirt zwischen 230 und 235° als klares nadelförmig erstarrendes Oel. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure entsprach der Formel $C_{14}H_{12}O_8$. — Eine Lösung von pimelins. Ammoniak wird durch Baryt-, Strontian-, Kalk- oder Magnesiasalze nicht gefällt. Zinksalze geben (schwefels. Zinkoxyd erst beim Erwärmen) einen weifsen, Kupfersalze (nicht essigs. Kupferoxyd) einen blauen, Bleisalze einen in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag; auch salpeters. Silberoxyd, Eisen-, Zinn- und Quecksilbersalze geben eine Fällung. Die Lösung des Ammoniaksalzes verliert beim Kochen und längeren Stehen in der Wärme Ammoniak; eine Lösung der Säure nimmt in der Siedehitze von frisch gefälltem kohlens. Baryt, -Strontian, -Kalk oder -Magnesia nicht so viel Base auf, als zur Bildung neutraler Salze nöthig wäre. — Das Kupfersalz ist nach der Analyse $2 CuO, C_{14}H_{10}O_6$, das Silbersalz $2 AgO, C_{14}H_{10}O_6$. — Durch mehrmalige Behandlung einer Lösung von Pimelinsäure in Amylalkohol mit salzs. Gas und Abdestilliren des bei 130° Uebergehenden erhielt Marsh eine dunkelrothe, zwischen 260 und 280° übergehende Flüssigkeit; aus dieser und der alkoholischen Lösung des Retorteninhaltes wurde, unter Entfernung des unter 150° Destillirenden, ein Product zwischen 170 und 200° aufgefangen, welches sich bei

(1) Wirz (vgl. S. 299) findet den Schmelzpunkt bei 180°.

Pimelinsäure.

der Analyse als *pimelins. Amyl*, $2 C_{10}H_{11}O, C_{14}H_{10}O_8$, auswies. Es ist eine dunkelrothe, etwas ölartige, durchdringend und nicht angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. *Pimelins. Aethyl*, $2 C_4H_5O$, $C_{14}H_{10}O_8$, durch Behandeln einer Lösung von Pimelinsäure in Alkohol mit salzs. Gas, Neutralisiren mit kohlens. Natron und Entwässern des auf Wasserzusatz sich abscheidenden Oels mit Chlorcalcium erhalten, bildet eine angenehm nach Früchten riechende dunkelrothe Flüssigkeit, welche bei 185° vorübergehend ins Sieden kommt und dann mit steigender Temperatur sich zersetzt. Für das Destillat wurde annähernd die Formel HO, C_4H_5O, $C_{14}H_{10}O_8$ gefunden. Das auf ähnlichem Wege gewonnene pimelins. Methyl zersetzt sich ebenfalls beim Sieden.

Anchoïnsäure. (Lepargylsäure.)

G. B. Buckton (1) hat als Oxydationsproduct des chinesischen Wachses durch Salpetersäure dieselbe Säure aufgefunden, welche von C. Wirz (vgl. S. 297) auf ähnlichem Wege aus den festen fetten Säuren des Cocostalgs erhalten und Lepargylsäure genannt worden ist. Buckton nennt sie *Anchoïnsäure* (von ἄγχω, ich ersticke). Bei mehrstündigem Erhitzen von chinesischem Wachs mit dem 4 bis 5fachen Vol. Salpetersäure von 1,39 bis 1,40 spec. Gew., unter Zurückgiefsen des Uebergegangenen, erhielt Buckton ein Destillat, in welchem er die Anwesenheit von Caprylsäure, Oenanthylsäure und Buttersäure nachwies, und einen Rückstand, aus welchem durch Auskochen mit Wasser und Verdampfen des Filtrats zur Krystallisation die Anchoïnsäure erhalten wird. Man reinigt sie durch starkes Pressen, Erhitzen bis zum Schmelzen, Behandeln mit etwas Aether und Umkrystallisiren aus Wasser. Die Säure krystallisirt nach Buckton in schneeweifsen warzigen Aggregaten, schmeckt schwach sauer und löst sich leicht in heifsem Wasser; die Lösung wird beim Erkalten weifs und halbflüssig. Sie schmilzt bei 114 bis 116° und

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 166; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 86.

Anchoïnsäure. (Lepargylsäure.)

sublimirt beim stärkeren Erhitzen unter theilweiser Zersetzung und Bildung von weifsen geruchlosen, aber eingeathmet erstickend wirkenden Dämpfen. Die Analyse führte zur Formel $C_{18}H_{16}O_8$. Das schwerlösliche weifse, erst über 120° sich zersetzende Silbersalz ist $C_{18}H_{14}Ag_2O_8$. Das Barytsalz, $C_{18}H_{14}Ba_2O_8$, aus der Säure und Barythydrat dargestellt, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Ein saures Barytsalz liefs sich nicht darstellen. Das saure Kalisalz, $C_{18}H_{15}KO_8$, bildet in heifsem Wasser äufserst leicht lösliche Krystallkörner, welche über 140° sich zersetzen. Das ebenfalls leicht lösliche neutrale Kalisalz erhält man beim Verdampfen als krystallinische Masse. Das Ammoniaksalz ist amorph; das Natronsalz hat eine mehr krystallinische Beschaffenheit, als das Kalisalz; Zink-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber-Oxyd und -Oxydulsalze werden von dem Ammoniaksalz gefällt. Das anchoïns. Aethyl ist ein dickflüssiges, angenehm riechendes und über 325° siedendes Liquidum. — Die Mutterlauge und Waschflüssigkeiten der Anchoïnsäure geben beim Verdampfen Korksäure, $C_{16}H_{14}O_8$, bei 126° schmelzend, und sodann eine bei 110° schmelzende Säure von der Zusammensetzung der Pimelinsäure; die weiteren Mutterlaugen wurden nicht untersucht. Buckton giebt ferner an, dafs sich Cerotinsäure zur Darstellung der neuen Säure weniger eigne, als das leichter von Salpetersäure angreifbare Wachs, dafs aber aus beiden bei 24stündiger Digestion mit Salpetersäure ein schwerer ölartiger Körper entstehe, aus welchem sich durch weitere Behandlung keine Anchoïnsäure mehr zu bilden scheine. Wie Wirz zweifelt auch Buckton, dafs die Pyroweinsäure der Reihe zweibasischer Säuren von der Formel $C_{2n}H_{2n-2}O_8$ angehöre.

Fettsäure.

T. Petersen (1) hat die Producte der trockenen Destillation des fettsauren Kalks untersucht. Das dazu ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 184; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 907; J. pr. Chem. LXXIII, 72.

Fettsäure.

wendete Kalksalz war mit aus Ricinusöl erhaltener Fettsäure durch Kochen mit Kalkmilch wie auch durch Fällung von fettsaurem Alkali mit Chlorcalcium erhalten. Das mit Kalküberschufs gemengte Salz lieferte, bei verschieden hoher Temperatur destillirt, gleiche Producte. Neben einem festen fettartigen Körper bildet sich hierbei ein Oel, welches nach der Rectification über Kalk durch fractionirte Destillation in einen flüchtigeren, zwischen 90 und 100°, und einen zweiten zwischen 150 bis 160° übergehenden Theil geschieden wurde; der gröfsere Theil destillirte zwischen 180 bis 280°. Die zwischen 90 und 100° siedende Flüssigkeit zeigte den Geruch des Propylaldehyds, die vom Siedepunkt 150 bis 160° den Geruch des Oenanthols. Erstere lieferte mit concentrirter Salpetersäure behandelt auf Zusatz von Wasser und Alkali ein schweres, nach bitteren Mandeln und Pfeffermünze riechendes Oel, welches mit Chlorkalk Benzol zu erkennen gab. Mit verdünnterer Salpetersäure bildeten sich Propionsäure und Oenanthylsäure, welche durch die Analyse der Silbersalze identificirt wurden. Schon Calvi (1) wies in dem Destillat die Aldehyde der Propionsäure und Oenanthylsäure nach. — Der vorzugsweise gegen Ende der Destillation übergehende feste Körper ist ein Kohlenwasserstoff. Petersen nennt ihn *Sebacin*. Er ist geruch- und geschmacklos, löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen, unlöslich in Wasser, wenig veränderlich durch concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure oder Aetzkali. Er schmilzt bei 55° und siedet über 300°. Die Analyse, welche jedoch durch keine Bestimmung des Aequivalents gestützt ist, entsprach der Formel $C_{20}H_{18}$. Aus Alkohol krystallisirt das Sebacin in kleinen, wachsartig verfilzten Blättchen.

Weinsäure.

C. Fabian (2) zeigt, dafs weins. Nickeloxydul-Kali, $C_8\acute{H}_4O_{10}$, KO, NiO, dessen Darstellung Buchheim und Piotrowsky nicht gelang, leicht durch Erwärmen von

(1) Jahresber. f. 1854, 394. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIII, 248.

kohlens. Nickeloxydul mit fein geriebenem Weinstein und Wasser erhalten werden kann. Unter Entwickelung von Kohlensäure bildet sich eine grüne Flüssigkeit, die beim Sieden unter Abscheidung einer gallertartigen Masse zersetzt wird, die aber unter 60° verdampft eine grüne, süfs schmeckende amorphe Masse und über Schwefelsäure ein apfelgrünes, an der Luft verwitterndes Krystallpulver liefert, welches in Wasser vollständig löslich ist und bei 110° getrocknet obige Zusammensetzung hat.

Nitroweinsäure.

Die in wässeriger Lösung so leicht zersetzbare Nitroweinsäure hält sich, nach V. Dessaignes (1), in absolutem Alkohol unverändert und giebt beim freiwilligen Verdunsten in einer flachen Schale bisweilen ziemlich ansehnliche Prismen. Mit essigs. Kali wie mit nach und nach zugefügtem Ammoniak giebt die Säure einen reichlichen krystallinischen Niederschlag; mit salpeters. Silberoxyd und essigs. Kalk bilden sich erst nach einiger Zeit Krystalle. Salpeters. Quecksilberoxydul und basisch essigs. Bleioxyd erzeugen einen flockigen Niederschlag. Die reine Säure hat nach der Analyse die Formel $C_8H_4N_2O_{20} = C_8H_4(NO_4)_2O_{12}$. Das neutrale Ammoniaksalz erhält man durch vorsichtiges Sättigen der reinen Säure mit Ammoniak bei 0°; das saure Salz krystallisirt in glänzenden Prismen. Das wegen seiner Veränderlichkeit nur unvollkommen ausgewaschene Silbersalz entspricht nach dem Silbergehalt der Formel $C_8H_2Ag_2N_2O_{20} + 2HO$, das saure Ammoniaksalz der Formel $C_8H_4N_2O_{20} + NH_3$.

Zur Darstellung von Nitrotraubensäure löst man, nach Dessaignes (2), völlig entwässerte und fein zerriebene Traubensäure rasch in lauwarmem erstem Hydrat der Salpetersäure auf, decantirt sogleich von nicht gelöster Säure und fügt der Lösung das halbe Volum Schwefel-

(1) J. pharm. [3] XXXII, 45. Die früheren Untersuchungen über Nitroweinsäure von Dessaignes vgl. Jahresber. f. 1852, 476 u. f. 1854, 396. — (2) J. pharm. [3] XXXII, 46.

Nitroweinsäure.

säure zu. Der entstehende Brei bildet, unter einer Glocke zwischen Ziegelsteinen getrocknet, eine leichte, weifse, seideartige Masse, welche in lauem Wasser bis zur Sättigung gelöst, filtrirt und auf 0° erkaltet perlmutterglänzende Prismen absetzt, welche feiner und kürzer sind, als die der Nitroweinsäure. Die wässerige Lösung dieser Säure entwickelt Gas; eines der Zersetzungsproducte hierbei ist Tartronsäure (1). In absolutem Alkohol ist die Nitrotraubensäure ohne Zersetzung löslich; beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt sie daraus in kleinen, aus mikroscopischen Krystallen gebildeten Scheiben; sie giebt mit basisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag, aber nicht mit essigs. Kali, -Kalk, -Bleioxyd oder salpeters. Silberoxyd; sie zeigt keine Wirkung auf das polarisirte Licht, während die Nitroweinsäure nach Chautard Drehungsvermögen besitzt. Aus dem Ammoniaksalz regenerirt sich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff Traubensäure und nicht Weinsäure.

Benzoweinsäure.

Erhitzt man, nach Dessaignes (2), ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Weinsäure und Benzoësäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 150°, so bildet sich zuletzt ein braunes Liquidum, welches, in heifsem Wasser gelöst, Benzoësäure absetzt. Die eingetrocknete Mutterlauge löste sich theilweise in kohlens. Natron und die mit Kohle entfärbte Lösung gab, mit Salzsäure schwach übersättigt, warzenförmige Anhäufungen mikroscopischer Krystalle einer Säure, welche in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen Weinsäure und Benzoësäure steht. Sie ist löslicher in kaltem Wasser als Benzoësäure, aber weniger löslich in Alkohol; sie bleibt unverändert in der Temperatur, bei welcher die Benzoësäure schmilzt und sublimirt; beim stärkeren Erhitzen schmilzt sie unter Entwickelung von Benzoësäure; der Rückstand wird braun und zeigt den Geruch der überhitzten Weinsäure. Eine kalt gesät-

(1) Jahresber. f. 1854, 396. — (2) J. pharm. [3] XXXII, 47.

Benzoweinsäure. tigte Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid keinen Niederschlag, eben so wenig mit Kalkwasser oder salpeters. Silberoxyd; eine concentrirte Lösung von essigs. Bleioxyd wird schwach gefällt. Mit Ammoniak gesättigt giebt sie mit Eisenchlorid eine blafsgelbe Fällung; Chlorcalcium wird nicht gefällt. In der zu $^1/_4$ mit Ammoniak gesättigten Lösung erzeugt salpeters. Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, dessen Silbergehalt der Formel $C_{22}H_8Ag_2O_{14}$ entsprach. Die Säure ist demnach Benzoweinsäure und sie entsteht nach der Gleichung : $C_{14}H_6O_4 + C_8H_6O_{12} = H_2O_2 + C_{22}H_{10}O_{14}$.

Aconitsäure. Dessaignes (1) hat sich überzeugt, dafs die aus Citronsäure dargestellte Aconitsäure, gerade so wie die aus Equisetum bereitete, durch Gährung in Bernsteinsäure übergeht.

Aepfelsäure. Aepfelsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure leicht in Fumarsäure. Dessaignes (2) versuchte umgekehrt Fumarsäure in Aepfelsäure zu verwandeln. Er erhitzte reine Fumarsäure, mit überschüssiger Salzsäure in einer Glasröhre eingeschmolzen, 140 Stunden lang auf 100°. Die zur Trockne verdampfte und zur Entfernung der Fumarsäure mit wenig Wasser behandelte Masse gab als letzte Mutterlauge einen zerfliefslichen Syrup, welcher, bei 100° getrocknet, leicht schmolz und bei der trockenen Destillation Fumarsäure lieferte. Eine andere Portion gab, zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt, zuerst Eisenchlorid fällendes saures fumars. Ammoniak, dann helle Prismen einer Verbindung, welche Eisenchlorid selbst auf Zusatz von Ammoniak nicht fällte, bei 140° schmolz und bei 160° in die unlösliche röthliche Substanz (Fumarimid) überging, welche bei derselben Temperatur aus dem sauren äpfels. Ammoniak entsteht. Saures fumars. Ammoniak schmilzt noch nicht bei 200°. Es hatte sich demnach aus der Fumarsäure etwas Aepfelsäure gebildet. — Dessaignes

(1) J. pharm. [3] XXXII, 50. — (2) J. pharm. [3] XXXII, 48.

erwähnt noch, er habe durch Zufall bei längerem Stehen von heifs gefälltem äpfels. Bleioxyd Prismen dieses Salzes erhalten, welche 3 bis 4 Millimeter dick und 2 bis 3 Centimeter lang sind.

Asparaginsäure.

Destillirt man, nach Dessaignes (1), gleiche Aequivalente trockenen asparagins. Baryt und ätherschwefels. Kali im Oelbad, so geht Alkohol über und der Rückstand enthält, neben schwefels. Baryt und -Kali, die nämliche Substanz, $C_8H_5NO_6$, welche sich bei der trockenen Destillation des sauren äpfels. Ammoniaks erzeugt. Entzieht man zuerst das schwefels. Kali mit Wasser und behandelt sodann den Rückstand mit Salzsäure, so erhält man auf Zusatz von Wasser zur salzs. Lösung eine geschmacklose, in Wasser unlösliche Verbindung, welche beim Kochen mit Salzsäure in salzs. Asparaginsäure übergeht. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich nach der Gleichung :

$$C_8H_6NO_7, BaO + S_2O_6, C_4H_5O, KO = SO_3, KO + SO_3, BaO + C_4H_6O_2 + C_8H_5NO_6.$$

Milchsäure.

H. Ludwig (2) giebt eine Zusammenstellung des schon Bekannten über das Vorkommen der Milchsäure im Thier- und Pflanzenreiche; auch stellte er eine Reihe von Versuchen an, durch welche die Anwesenheit von milchsauren Salzen in Extracten verschiedener Pflanzen erwiesen wird.

A. Brüning (3) hat, von den Beziehungen ausgehend, welche sich bei Vergleichung der Milchsäure und der Salicylsäure in mehreren Punkten ergeben, und zur Lösung der Frage, ob in der Milchsäure, $C_{12}H_{12}O_{12}$, nicht 4 At. Wasserstoff durch Metalle vertretbar seien, einige milchs. Salze untersucht. Das schon von Engelhardt und Maddrell (4) untersuchte, durch Vermischen von Zinnchlorür mit milchs. Natron leicht zu erhaltende Zinnoxy-

(1) J. pharm. [3] XXXII, 49. — (2) Arch. Pharm. [2] XC, 259. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIV, 191 ; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 151 ; Chem. Centr. 1858, 157. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 512.

Milchsäure. dulsalz hat nach ihm bei 100° getrocknet die Formel $C_{12}H_8Sn_4O_{12}$. Durch Sättigen von Milchsäure mit kohlens. Kupferoxyd oder Kupferoxyd gelang es nicht, ein vierbasisches Kupfersalz zu erhalten, sofern dabei, wie die Analyse auswies, Gemische von zwei- und vierbasischen Salzen, bisweilen nur das zweibasische Salz in schönen blauen Krystallen entstehen. Beim Sättigen einer verdünnten Lösung von Milchsäure mit Quecksilberoxyd entsteht nicht, wie Engelhardt u. Maddrell angeben, ein Oxydsalz, sondern zweibasisches Oxydulsalz, unter Gasentwickelung. Sättigt man Milchsäure mit Wismuthoxydhydrat und verdunstet die vom basischen Salze abfiltrirte Flüssigkeit, so erhält man körnige Krystalle, deren Analyse zur Formel $BiO_3, C_{12}H_9O_9$ führte. Engelhardt (1) fand 1 At. Wasser mehr. — Milchsäure, durch Erhitzen auf 130° gröfstentheils in Anhydrid verwandelt, entwickelt mit Phosphorsuperchlorid unter lebhafter Einwirkung ein farbloses, neben Salzsäure wahrscheinlich Methylchlorür enthaltendes Gas; der Retorteninhalt schwärzt sich beim Erhitzen unter Bildung von viel Salzsäure und Kohlenoxydgas. Der nicht zu stark erhitzte Rückstand enthält neben Phosphorsäure Milchsäureanhydrid. Das aus Milchsäureäther durch Einleiten von Ammoniak dargestellte Lactamid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{10}O_8\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, verbindet sich nicht mit Basen.

Gerbsäure. Nach J. Horsley (2) bildet sich beim wiederholten Befeuchten von Galläpfelpulver mit verdünnter Schwefelsäure und Aussetzen an die Sonne bald eine reichliche Krystallisation von Gallussäure. Reine Gerbsäure gebe in derselben Weise in kurzer Zeit weifse Krystallbüschel von Gallussäure.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 517. — (2) Aus dem Rep. of the Brit. Assoc. 1856, 52 in J. pr. Chem. LXXII, 192; Dingl. pol. J. CXLVI, 435.

Gerbsäure.

W. Knop (1) hat seine Untersuchung über die Gerbsäure zum Abschlufs gebracht. Die früher gewonnenen Resultate berichtigend, theilt er als Ergebnifs seiner Versuche im Wesentlichen Folgendes mit. Die Gerbsäure, deren wahre Formel noch unbekannt ist, liefert bei mehrstündigem Kochen mit etwa dem gleichen Gewicht schwefligs. Alkali und 12 Th. Wasser, oder durch Einkochen damit, bis die Masse in zähen Blasen aufschäumt, 75 bis 94 pC. ihres Gewichts wasserfreier Gallussäure, $C_{14}H_6O_{10}$, neben 5 bis 6 pC. eines nicht in constanter Verbindung zu erhaltenden Körpers, welcher nicht Zucker ist, aber die Zusammensetzung eines Kohlehydrats, $C_xH_xO_x$, hat und in seinen Eigenschaften am nächsten mit dem braunen theerartigen Körper übereinstimmt, welcher als Begleiter der Pyrogallussäure auftritt. Er wird durch Schwefelsäure tief carminroth gefärbt. Schwefligs. Ammoniak bewirkt dieselbe Zersetzung der Gerbsäure, jedoch erhält man hierbei nicht das Ammoniaksalz der Gallussäure, sondern zwei Amide derselben, von welchen das eine, mit der Formel $C_{14}H_5O_8, NH_2$ krystallisirbar, das andere amorph ist und in der Mutterlauge bleibt. Dieses zweite Amid zerfalle durch Kochen mit Zinnchlorid in Ammoniak und einen Körper, der die Zusammensetzung der Gallussäure $C_{14}H_8O_{12}$ + Kohlehydrat $C_8H_8O_8$ + Wasser = $C_{22}H_{16}O_{20}$ + 4HO habe. Das bei Zersetzung dieses Amids auftretende Ammoniak ist gewöhnliches (NH_3) und nicht Hydrylamin (NH_5), dessen Existenz Knop früher irrthümlich annahm.

Kaffeegerbsäure.

Fr. Rochleder (2) theilt mit, dafs sich eine concentrirte wässerige Lösung von Kaffeegerbsäure mit einer Lösung von saurem chroms. Kali (dessen Anwendung sich zur Erzeugung bestimmter Oxydationsproducte bei vielen

(1) Chem. Centr. 1857, 370. Die früheren Angaben über diesen Gegenstand vgl. Jahresber. f. 1852, 479, f. 1854, 431, f. 1855, 496 und f. 1856, 480. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIV, 39; Chem. Centr. 1858, 75; J. pr. Chem. LXXII, 392.

Kaffeegerbsäure.

organischen Substanzen besser eigne, als freie Chromsäure) dunkelfärbe, unter Ausscheidung brauner gelatinöser Flocken, deren Menge durch Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure sich noch vermehre. Rochleder berechnet für diesen Niederschlag, nach einer durch Payr ausgeführten Analyse, die Formel $C_{42}H_{30}O_{39}$, 2 Cr_2O_3. Es unentschieden lassend, in welcher Form das Chrom in dieser Verbindung vorhanden sei, betrachtet er die Thatsache, dafs sie auf 4 At. dieses Metalls 42 At. Kohlenstoff enthalte, als eine Bestätigung der Formel $C_{14}H_8O_7$ oder einem Multiplum derselben für die Kaffeegerbsäure. Destillirt man eine wässerige Lösung von Kaffeegerbsäure mit Salpetersäure, so erhält man eine reichliche Menge von Blausäure und im Rückstand Oxalsäure.

Gallussäure.

K. Nachbaur (1) hat einige von der Gallussäure sich ableitende Verbindungen untersucht. Dieselben lassen sich als Gallussäure betrachten, in welcher Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt ist, und werden erhalten durch Erhitzen der Säure mit den Chlorverbindungen der Säureradicale, in der Art, dafs die sich condensirenden Dämpfe wieder zurückfliefsen. Nach beendigter Einwirkung wird der Ueberschufs der Chlorverbindung im Wasserbade verjagt und die zurückbleibende Masse durch Umkrystallisiren gereinigt. Bei Anwendung von Chloracetyl erhält man in dieser Weise die *Tetracetylgallussäure* in glänzenden, farblosen zerreiblichen Nadeln, die sich kaum in kaltem, schwierig in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Die wässerige, sauer reagirende Lösung derselben giebt mit einer Lösung von sublimirtem Eisenchlorid eine ledergelbe Fällung, die darüberstehende Flüssigkeit ist grün; nach dem Neutralisiren mit Ammoniak tritt Tintenreaction ein. Bleizucker und basisch essigs. Bleioxyd geben einen weifsen Niederschlag; oxydfreier Eisenvitriol erzeugt keine

(1) Wien. Acad. Ber. XXIV, 270; J. pr. Chem. LXXII, 481; Chem. Centr. 1857, 740; Chem. Gas. 1857, 461.

Gallussäure.

Färbung; Silbersolution wird nach Zusatz von Ammoniak reducirt; ätzende Alkalien bewirken bei Luftzutritt eine rothe Färbung; bei 170° schmilzt die Verbindung unter reichlicher Entwickelung von Essigsäure; durch trockene Destillation entsteht keine substituirte Pyrogallussäure. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab die Formel $C_{30}H_{14}O_{18}$; im lufttrockenen Zustande scheint sie noch 1 At. Wasser zu enthalten. Bei ihrer Bildung wären hiernach 4 At. Acetyl an die Stelle von 4 At. Wasserstoff in der Gallussäure getreten : $C_{14}H_6O_{10} + 4\ (C_4H_3O_2, Cl) = 4\ HCl + C_{14}H_2(C_4H_3O_2)_4O_{10}$. Bei Einwirkung von Basen wird die Verbindung unter Bildung gallussaurer Salze zersetzt, mit Harnstoff bildet sie jedoch eine in Wasser leicht lösliche Verbindung von der Formel $C_{30}H_{14}O_{18} + C_2N_2H_4O_2$. Bei Anwendung einer unzureichenden Menge von Chloracetyl wurde einmal mit Gallussäure eine Verbindung erhalten, welche sich leichter in Wasser löste, in Körnern krystallisirte und welche von Nachbaur der Analyse zufolge als Triacetylgallussäure $C_{14}H_3(C_4H_3O_2)_3O_{10}$ betrachtet wird. — Mit Chlorbutyryl und Gallussäure erhält man auf oben angegebene Weise prismatische Krystalle von *Dibutyrylgallussäure*, $C_{14}H_4(C_8H_7O_2)_2O_{10}$, welche schon im Wasserbade schmilzt und selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich, in Alkohol aber leicht löslich ist. — Der Rückstand von der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Gallussäure ist in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich und schwierig in einem für die Analyse genügend reinen Zustande zu erhalten, weshalb die mit der Analyse am nächsten stimmende Formel $C_{14}H_4(C_{14}H_5O_2)_2O_{10}$ unsicher bleibt. Nachbaur führt an, dafs diese Benzoylgallussäure in ihren Eigenschaften dem natürlichen Benzoëharz so nahe stehe, dafs letzteres wohl eine analoge Constitution haben könne.

Pyrogallussäure.

Nach Liebig (1) ist die krystallisirte Gallussäure das

(1) Ann. Ch. Pharm. CI, 47; J. pr. Chem. LXX, 503; Ann. ch.

Pyrogallussäure.

beste Material zur Darstellung der Pyrogallussäure; er giebt für die Bereitung der letzteren folgende Vorschrift (1): Man vermischt die stark getrocknete Gallussäure mit dem doppelten Gewicht gröblich gepulverten Bimssteins, bringt die Mischung in eine tubulirte und nicht über 1/4 damit anzufüllende Retorte, welche man tief in ein Sandbad einsetzt. In den Tubulus der Retorte taucht eine Glasröhre bis nahe an die Mischung; die Glasröhre steht mit einem Entwickelungsapparat für Kohlensäure in Verbindung. An den etwa 8 Zoll über den Rand des Sandbads reichenden Hals der Retorte wird eine Vorlage lose angepafst. Indem man die Mischung in einem Kohlensäurestrom auf die Zersetzungstemperatur der Gallussäure erhitzt, wird die sich bildende Pyrogallussäure — welche für sich nahe in derselben Temperatur, in welcher die Gallussäure zersetzt wird, in Wasser und Metagallussäure zerfällt — rasch aus der heifsen Retorte entfernt. Beim Beginn der Zersetzung füllt sich der weite Hals der Retorte sehr rasch mit langen, breiten, glänzend weifsen Nadeln an, welche man mit dem Barte einer Feder hinwegnimmt. Erhitzt sich der Hals auf die Schmelzhitze der Pyrogallussäure, so wird diese flüssig und erstarrt weiter abwärts zu einer röthlichen festen Kruste, welche mit einem silbernen Spatel abzulösen ist. In der Vorlage, in welcher sich Dämpfe von Pyrogallussäure und Wasser gleichzeitig verdichten, erhält man eine syrupdicke wässerige Lösung, welche durch Verdunsten gefärbte Säure liefert. Der Kohlensäurestrom ist nach der Temperatur zu regeln, in der Art z. B., dafs man das Feuer verstärkt und den Gasstrom beschleunigt, wenn sich in dem oberen Theil der Retorte Tropfen von geschmolzener Pyrogallussäure ansetzen. Man erhält so 31 bis 32 pC. der angewendeten Gallussäure an fester und krystallisirter Pyrogallussäure.

phys. [3] L, 485; Pharm. Centr. 1857, 367; Dingl. pol. J. CXLIII, 193; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 590. — (1) Vgl. auch Jahresber. f. 1850, 586 (Note).

Pyrogallussäure.

Nach A. Rösing (1) ist die reine Pyrogallussäure neutral und dem Orcin am nächsten stehend, mit welchem sie die Veränderlichkeit an feuchter Luft und durch Basen theilt; bei der Sublimation der Pyrogallussäure wird stets ein Theil unter Bildung von Metagallussäure zersetzt. Verdünnte oder concentrirte Salzsäure ist selbst in der Siedehitze ohne Einwirkung auf Pyrogallussäure. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine schwarze Lösung, welche eine nicht näher untersuchte Sulfosäure enthält. Rauchende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Mit Chlor färbt sich die Säure schwarz, unter Entwicklung von salzs. Gas; Jod scheint erst bei 200° einzuwirken. Mit wasserfreiem Brom bildet die trockene Pyrogallussäure unter Entwicklung von Bromwasserstoff eine Verbindung von $C_{12}H_3Br_3O_6$, welche aus der alkoholischen Lösung in grofsen Krystallen mit 2 Aeq. Wasser erhalten wird. Die Verbindung ist fast unlöslich in kaltem Wasser, zersetzbar von siedendem Wasser; die Lösung wird durch Alkalien intensiv roth, an der Luft in Braun übergehend. Mit schwefels. Eisenoxydul entsteht selbst in sehr verdünnter Lösung der Bromverbindung eine tief blaue Färbung, welche erst bei längerer Einwirkung der Luft in Schwarz sich verändert. — Bei Luftabschlufs zeigt Ammoniakgas auf Pyrogallussäure keine Einwirkung; eine wässerige Lösung der letzteren wird nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak an der Luft tief braun, unter Bildung einer schwarzen, amorphen, veränderlich zusammengesetzten Masse, welche mit Kalk Ammoniak entwickelt und deren neutrale wässerige oder alkoholische Lösung mit vielen Metallsalzen Niederschläge erzeugt. Die Darstellung des Aethers der Pyrogallussäure gelang Rösing nicht. Die Säure zersetzt kohlens. Salze nicht, ihre Lösung in kohlens. Alkali färbt sich aber an der Luft braun. Gegen alkalische

(1) Compt. rend. XLIV, 1149; Instit. 1857, 190; J. pharm. [3] XXXII, 53; J. pr. Chem. LXXI, 325; Chem. Centr. 1857, 462; Cimento VI, 53.

Kupferoxydlösung verhält sich die Pyrogallussäure wie Traubenzucker. Sie ist verbindbar mit Metalloxyden, sowie mit Leim oder mit Caseïn. Bei 36stündigem Erhitzen der Pyrogallussäure mit Stearinsäure auf 200° entsteht eine krystallisirte, von der überschüssigen Stearinsäure nicht zu trennende Verbindung.

Salicylige Säure; Derivate derselben.

Cahours (1) versuchte, Cumarsäure durch Einwirkung von Chloracetyl auf Salicylwasserstoff in analoger Weise darzustellen, wie Bertagnini (2) die Bildung der Zimmtsäure aus Chloracetyl und Bittermandelöl gelungen ist. Statt der Cumarsäure erzeugt sich aber ein damit isomerer neutraler Körper, welchen Cahours *Acetosalicyl* nennt. In der Wärme wirkt Chloracetyl lebhaft auf Salicylwasserstoff ein; unter Entwicklung von salzs. Gas bildet sich das prachtvoll krystallisirte Acetosalicyl, $C_{18}H_8O_6$, welches sich weder in wässerigem Kali oder Ammoniak löst, noch von festem Kalihydrat oder Baryt beim Erhitzen noch von weingeistiger Kalilauge angegriffen wird. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlicher löslich in siedendem Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirbar. Mit Chlor, Brom und Salpetersäure entstehen krystallisirbare Substitutionsproducte. — Benzoësäure liefert mit Chloracetyl unter denselben Umständen die ebenfalls isomere wasserfreie Essigsäure-Benzoësäure, welche mit Wasser unter Bildung der Hydrate zerfällt. Schon früher (3) hat Cahours nachgewiesen, dafs durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Salicylwasserstoff das auch bei der trockenen Destillation des benzoës. Kupferoxyds entstehende Parasalicyl sich bildet. Die Chlorverbindungen des Cumyls, Anisyls und Succinyls bilden mit Salicylwasserstoff analoge neutrale Körper, welche Cahours *Cumo-*

(1) Compt. rend. XLIV, 1252; Instit. 1857, 206; Arch. ph. nat. XXXV, 289; Ann. Ch. Pharm. CIV, 109; J. pr. Chem. LXXI, 337; Chem. Centr. 1857, 585; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LII, 192. — (2) Jahresber. f. 1856, 473. — (3) Jahresber. f. 1851, 527.

salicyl, *Anisosalicyl* und *Succinosalicyl* nennt. Chlorcyan erzeugt mit Kaliumsalicylür das Cyansalicyl, einen schwach basischen, mit dem Isatin isomeren, aber in den Eigenschaften völlig verschiedenen Körper.

Salicylige Säure: Derivate derselben.

Nach Versuchen von E. Schüler (1) wirkt Chloracetyl nur dann auf Salicylwasserstoff unter Bildung eines krystallinischen Körpers ein, wenn es nicht völlig rein ist, oder wenn der Mischung von reinem Chloracetyl und Salicylwasserstoff einige Tropfen Phosphorchlorür oder auch phosphorige Säure zugesetzt werden. Schüler nennt den entstehenden Körper ebenfalls *Acetosalicyl*, findet aber für denselben eine andere Zusammensetzung als Cahours. Aus den gefundenen Zahlen berechnet er vorläufig die Formel $C_{36}H_{14}O_{8}$. Die von Schüler dargestellte Verbindung krystallisirt aus weingeistiger Lösung in blendend weifsen, oft zolllangen Prismen, welche bei 110° kaum an Gewicht verlieren, bei 130° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. In Wasser ist sie unlöslich, schwer löslich in kaltem Weingeist, leicht löslich in Aether und heifsem Weingeist. Die Lösung zeigt mit Eisenchlorid nicht die Reaction des Salicylwasserstoffs. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich die Verbindung ganz indifferent.

G. Bode (2) hat einige Versuche mit dem von Ettling entdeckten *Salicylimid* (Spirimid), $C_{42}H_{18}N_{2}O_{6}$, angestellt. Beim Erhitzen dieses Körpers auf 120° bildet sich unter Entwicklung von Ammoniak ein Sublimat und es bleibt eine spröde glasige Masse von hochgelbem Pulver, welche theilweise in Alkalien löslich ist und daraus in rothen Flocken durch Säuren gefällt wird. Aus der Lösung in heifsem Alkohol setzt sich beim Stehen ein gelbliches Pulver ab, welches amorph, neutral, von Säuren und Alkalien nur schwierig zersetzbar ist, und dessen Lösung in Alkohol durch Platinchlorid gefällt wird. Trockenes Sali-

(1) J. pr. Chem. LXXII, 258; Chem. Centr. 1858, 68. — (2) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1857.

Salicylige Säure; Derivate derselben.

cylimid absorbirt, indem es dabei dunkelgrün wird, 23,9 pC. = 3 Aeq. salzs. Gas; die Verbindung zerfällt an feuchter Luft in salicylige Säure und Salmiak, auch in Alkohol und Aether ist sie nur unter Zersetzung löslich. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Salicylimids gelang es nicht, das von Cahours (1) angedeutete Sulfosalicol darzustellen. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Salicylimid mit Schwefelammonium entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche bei längerem Kochen einen in hochgelben Nadeln krystallisirenden Körper absetzt. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol wird er von beigemengtem Schwefel befreit. Seine Analyse entsprach der Formel $C_{42}H_{18}N_2S_2O_4$, wonach er Salicylimid ist, in welchem 2 Atome Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sind. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und in Wasser. Von Alkalien wird er in der Siedhitze zerlegt; Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff.

Gleiche Volume Anilin und salicyliger Säure vereinigen sich, nach L. Schischkoff (2), beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Ausscheidung von Wasser; die flüssige Mischung erstarrt dann beim Erkalten. Das Product — das *Anilid der salicyligen Säure* — ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, daraus in schönen hellgelben, schon unter 100° schmelzenden Krystallen anschiefsend. Mit Säuren oder Alkalien erwärmt zerfällt es wieder in salicylige Säure und Anilin. Die Zusammensetzung entspricht hiernach, übereinstimmend mit der Analyse, der Formel $C_{26}H_{11}NO_2 = C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_7N - H_2O_2$. Von dem isomeren Benzanilid unterscheidet sich dieser Körper wesentlich durch seine Eigenschaften. Eine alkoholische Auflösung des Anilids der salicyligen Säure wird durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 591. — (2) Compt. rend. XLV, 272; Instit. 1857, 290; Ann. Ch. Pharm. CIV, 373; J. pr. Chem. LXXIII, 180.

Derivate der Salicylsäure. Sulfosalicylsäure.

O. Mendius (1) hat, von der Voraussetzung ausgehend, dafs die Salicylsäure, als zweibasische Säure, durch Umsetzung mit wasserfreier Schwefelsäure, nach der Gleichung : $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + S_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_3S_2O_6\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, eine dreibasische Sulfosäure erzeugen und somit weitere Anhaltspuncte zur Beurtheilung der Basicität der Salicylsäure selbst liefern werde, die Sulfosalicylsäure dargestellt und untersucht. Die nach dem Verfahren von Cahours aus Gaultheriaöl bereitete, vollständig getrocknete Salicylsäure wurde in einem geräumigen Kolben den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure ausgesetzt, bis die Einwirkung der letzteren sich verlangsamte, und das in wenig Wasser gelöste Product nach dem Abfiltriren von unzersetzter Salicylsäure in der Wärme mit kohlens. Baryt gesättigt. Das theils durch Erkalten des Filtrats, theils durch Verdampfen gewonnene Barytsalz, dessen Form und Ansehen verschieden ist, wie es scheint je nach der Concentration oder Reinheit der Lösung, aus welcher es krystallisirt, hat nach der Analyse die Formel $C_{14}H_4Ba_2S_2O_{12} + 6\,HO$. Es verliert den Wassergehalt erst bei 180 bis 200° vollständig. Es ist leicht löslich in heifsem, weniger löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Durch Behandlung mit Barytwasser liefs sich kein dreibasisches (3 At. Baryum enthaltendes) Salz damit darstellen. Die Sulfosalicylsäure gewinnt man aus dem Barytsalz durch Zersetzung mit einem geringen Ueberschufs an Schwefelsäure, theilweises Sättigen des Filtrats mit kohlens. Bleioxyd und Fällen des Blei's aus der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Die eingedampfte Lösung scheidet beim Stehen über Schwefelsäure lange dünne Nadeln ab, welche man durch Stehen über absolutem Weingeist von der zähen Mutterlauge befreit. Die Sulfosalicylsäure ist in jedem

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 39; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 223; Chem. Centr. 1857, 919; Chem. Gaz. 1858, 111.

Sulfosalicylsäure.

Verhältnifs in Wasser, Alkohol und Aether löslich und zieht an der Luft Feuchtigkeit an; sie ist eine sehr beständige starke Säure, deren Lösung Zink unter Wasserstoffentwickelung auflöst, und erleidet weder mit verdünnter noch mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure beim Erhitzen eine Zersetzung. Beim Kochen mit einem Gemisch beider spaltet sich die Sulfosalicylsäure in Schwefelsäure und Salicylsäure, welche letztere in Chloranil übergeht, das sich in gelben Flocken ausscheidet. Die Sulfosalicylsäure schmilzt bei 120°; in höherer Temperatur sublimirt Salicylsäure unter gleichzeitiger Entwickelung von Phenylalkohol. — Das sulfosalicyls. Natron, $C_{14}H_4Na_2S_2O_{12} + 6HO$, bildet wasserhelle, schiefe, sechsseitige Prismen, die erst bei 200° ihr Wasser vollständig abgeben, leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether sich lösen. Das Kalisalz, $C_{14}H_4K_2S_2O_{12} + 4HO$, ist luftbeständig, äufserst leicht in Wasser, schwerer in Weingeist löslich und aus letzterem krystallisirbar. — Das Silbersalz, $C_{14}H_4Ag_2S_2O_{12} + 2HO$, durch Lösen von frisch gefälltem Silberoxyd in der heifsen Säure dargestellt, ist schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem Wasser, nicht in Alkohol. Das Bleisalz, $C_{14}H_4Pb_2S_2O_{12}$, krystallisirt nur undeutlich in kleinen runden Warzen, ist wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ein Kupfersalz von der Formel $C_{14}H_4Cu_2S_2O_{12} + 2CuO + 4HO$, erhält man durch Digestion der Säure mit frisch gefälltem Kupferoxyd und Abdampfen der Lösung als grünes krystallinisches Pulver. Das neutrale Salz, $C_{14}H_4Cu_2S_2O_{12}$ (bei 180°), bildet sich durch Zersetzung des Barytsalzes mit Kupfervitriol in blumenkohlartigen, äufserst leicht in Wasser löslichen Formen. — Das Kalksalz, $C_{14}H_4Ca_2S_2O_{12} + 2HO$ scheidet sich in halbkugelig vereinigten, seideglänzenden Nadeln aus, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Das Magnesiasalz, $C_{14}H_4Mg_2S_2O_{12} + 6HO$, krystallisirt in langen, sich unregelmäfsig kreuzenden rectangulären Prismen, welche an der Luft undurchsichtig werden, sich

Sulfosalicylsäure.

sehr leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen. Es giebt bei Anwesenheit von Salmiak und Ammoniak mit phosphors. Natron erst in der Siedehitze einen Niederschlag. Das Zinksalz, $C_{14}H_4Zn_2S_2O_{12} + 6HO$, gleicht dem Magnesiasalz. Das Ammoniaksalz ist nicht rein zu erhalten; seine Lösung wird beim Verdunsten braun, unter Verlust von Ammoniak. Aufser den angeführten neutralen Salzen hat Mendius auch einige saure Salze, sowie Doppelsalze und den Aether der Sulfosalicylsäure untersucht. Das saure Barytsalz, $C_{14}H_5BaS_2O_{12} + 4HO$, krystallisirt in glasglänzenden schiefen, irregulär sechsseitigen Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Das saure Natronsalz, $C_{14}H_5NaS_2O_{12} + 4HO$, ist luftbeständig, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und in seideglänzenden dünnen rhombischen Blättchen krystallisirend. Das saure Kalisalz, $C_{14}H_5KS_2O_{12} + 4HO$, schiefst aus der heifsen concentrirten Lösung in aus Nadeln zusammengesetzten kugeligen Massen an. Ein anderes saures Kalisalz, $C_{14}H_4K_2S_2O_{12} + C_{14}H_5KS_2O_{12} + 2HO$, schied sich aus der mit wenig freier Säure versetzten Lösung des neutralen Salzes ab. Das Kali-Natronsalz, $C_{14}H_4KNaS_2O_{12} + 8HO$, erhalten durch Neutralisiren des sauren Kalisalzes mit kohlens. Natron, krystallisirt in seideglänzenden rectangulären Prismen, unlöslich in Weingeist und Aether. Die Doppelsalze von Kupferoxyd oder Bleioxyd mit Kali sind nicht krystallinisch, die mit Ammoniak sind leicht zersetzbar. Alle Salze der Sulfosalicylsäure färben, wie die freie Säure, Eisenoxydlösung intensiv violett, mehr roth als die Salicylsäure; den Krystallwassergehalt verlieren sie erst bei 180 bis 200° vollständig; bei stärkerem Erhitzen liefern die neutralen Salze Phenylalkohol, die sauren aufserdem noch ein Sublimat von Salicylsäure. Der Aether der Sulfosalicylsäure, $C_{14}H_4(C_4H_5)_2S_2O_{10}$, bildet sich nicht beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure, wohl aber durch Einwirkung von Jodäthyl auf trockenes sulfosalicyls. Silberoxyd. Er scheidet sich aus der

Sulfosalicylsäure. weingeistigen Lösung in weichen, knetbaren, seideglänzenden Krystallen ab, welche bei 56° schmelzen, mit Wasser unverändert destilliren und vollkommen neutral sind. Mendius betrachtet die Zusammensetzung dieses neutralen Aethers als entscheidend für die zweibasische Natur der Sulfosalicylsäure. Es gelang Mendius nicht, aus diesem Aether durch Einwirkung von Ammoniak ein Amid von bestimmt ausgesprochenen Eigenschaften zu erhalten; ein Versuch, durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure auf Sulfosalicylsäure eine Disulfosäure darzustellen, hatte kein entscheidendes Resultat.

Nach einer Mittheilung von A. W. Hofmann (1) ist auch B. Duppa mit der Untersuchung der Sulfosalicylsäure beschäftigt. Das erste Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicylsäure sei Sulfosalicylsäure, $C_{14}H_6S_2O_{12}$, welche mit Basen schön krystallisirbare Salze bilde. Erhitze man Salicylsäure mit überschüssiger Schwefelsäure auf 180°, so entwickele sich Kohlensäure, unter wahrscheinlicher Bildung von Disulfophenylsäure $C_{12}H_6S_4O_{14}$.

Anissäure. Das Anhydrid der Anissäure, $C_{32}H_{14}O_{10} = \left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_4\\C_{16}H_7O_4\end{matrix}\right\}O_2$ entsteht, nach F. Pisani (2), beim Erwärmen von trockenem anissaurem Natron mit Phosphoroxychlorid. Man behandelt nach beendeter Einwirkung die Masse mit kaltem Wasser, filtrirt, prefst die zurückbleibende wasserfreie Säure zwischen Fliefspapier und krystallisirt sie aus Aether. Sie bildet kleine, seideartige, concentrisch gruppirte Nadeln, schmilzt gegen 99°, ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether. In wässerigem Kali oder Ammoniak ist sie unlöslich, wird aber beim Erhitzen damit, ebenso bei längerem Kochen mit Wasser, in Anissäurehydrat verwandelt. — Das aniss. Ammoniak spaltet sich beim Erhitzen geradezu in Ammoniak und Anissäurehydrat.

(1) In der S. 323 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. XLIV, 337; Ann. Ch. Pharm. CII, 284; J. pr. Chem. LXXI, 189; Chem. Centr. 1857, 450.

Anissäure.

L. Zervas (1) hat die Einwirkung der Schwefelsäure auf Anissäure untersucht. Das beste Verfahren zur Darstellung der letzteren besteht in der Behandlung des Anisöls mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure. Man vermischt in einem geräumigen Gefäfs 6 Th. zweifach-chroms. Kali, in 9 Th. Wasser gelöst, mit 7 Th. concentrirter Schwefelsäure und mit 1 Th. Anisöl. Nach beendigter Einwirkung setzt man kaltes Wasser zu und krystallisirt die ausgefällte, 50 pC. des Oels betragende Anissäure aus Weingeist um. — Digerirt man die Anissäure bei dem Siedepuncte des Wassers mit so viel rauchender Schwefelsäure (oder bei 110° mit gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat), dafs die Masse noch dickflüssig bleibt, 2 Stunden lang (bis durch Wasser keine Trübung mehr entsteht) und sättigt die Lösung alsdann mit kohlens. Bleioxyd, so scheiden sich aus dem heifsen Filtrat Krystallnadeln von *sulfaniss. Bleioxyd*, $C_{16}H_6Pb_2S_2O_{12} + 2 HO$, ab. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol fast gar nicht, leicht in heifsem Wasser löslich und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren, wie sulfoessigs. Baryt, weniger löslich. Durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats erhält man in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Nadeln der *Sulfanissäure*, $C_{16}H_8S_2O_{12} + 2 HO$. Das schöne, leichtlösliche Krystalle bildende Barytsalz ist $C_{16}H_6Ba_2S_2O_{12} + 2 HO$. Auch das Kali- und Natronsalz, besonders schön aber das Ammoniaksalz, sind krystallisirbar. Das Silbersalz, durch Behandeln der Säure mit kohlens. Silberoxyd dargestellt, ist schwerlöslich. — Erhitzt man die Mischung von Anissäure mit rauchender Schwefelsäure auf 140° bis 200°, so entwickelt sich Kohlensäure, bei 205° auch schweflige Säure und das verdampfte Filtrat der mit kohlens. Bleioxyd gesättigten

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 338; Chem. Soc. Qu. J. X, 211; im Ausz. Chem. Gaz. 1857, 316; Phil. Mag. [4] XV, 143; J. pr. Chem. LXXIII, 75; Chem. Centr. 1857, 934.

Anissäure. Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Alkohol einen beträchtlichen Niederschlag, aus welchem nach dem Waschen mit Weingeist, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Sättigen der abgeschiedenen Säure mit kohlens. Baryt ein Barytsalz von der Formel $C_{14}H_6Ba_2S_4O_{14} + 2HO$ erhalten wurde. Die unter diesen, der Spaltung der Anissäure durch Alkalien in Anisol und Kohlensäure entsprechenden, Umständen sich bildende Säure ist demnach *Disulfanisolsäure*, $C_{14}H_8S_4O_{14} = C_{14}H_8O_2 + 4SO_3$. Sie entsteht (analog der Disulfometholsäure aus Sulfoessigsäure) (1) nach der Gleichung: $C_{16}H_8S_2O_{12} + 2HSO_4 = C_{14}H_8S_4O_{14} + 2HO + 2CO_2$. Zervas überzeugte sich, dafs bei directer Behandlung von Anisol mit rauchender Schwefelsäure die nämliche Säure entsteht. Die freie Säure zersetzt sich beim Kochen und kann nicht krystallisirt erhalten werden. A. W. Hofmann bemerkt, dafs nach diesen Versuchen die Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Säuren mit 6 At. Sauerstoff dieselbe Umbildung bewirke, welche für die Säuren mit 4 At. Sauerstoff schon bekannt ist.

Phloretinsäure. H. Hlasiwetz (2) hat eine ausführliche Untersuchung über die schon im Jahresber. f. 1855, 701 besprochene Phloretinsäure publicirt. Er hält jetzt die von Strecker für das Phloretin angenommene Formel $C_{30}H_{14}O_{10}$ für die richtige, und findet, dafs die Phloretinsäure nicht einbasisch, sondern zweibasisch und mit der neuen Formel $C_{18}H_{10}O_6$ der Salicylsäure homolog sei. Bezüglich der Darstellung der Phloretinsäure giebt Hlasiwetz an, dafs die früher vorgeschriebene Methode noch die zweckmäfsigste, dafs aber die angegebene Menge Kali (200 CC. Kalilauge von 1,25 spec. Gew. auf 1 Loth Phloretin) um die Hälfte zu hoch sei, wenn es sich nur um die Zersetzung des Phloretins handele; dieser Ueberschufs sei aber nöthig, da-

(1) Jahresber. f. 1856, 518. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIV, 237; J. pr. Chem. LXXII, 395; Ann. Ch. Pharm. CII, 145; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 721; Ann. ch. phys. [3] LII, 335.

Phloretinsäure.

mit das Phloroglucin mit Kali eine (in Alkohol unlösliche) Verbindung bilden könne, wodurch die Trennung der Phloretinsäure erleichtert werde. In einer Lösung, welche neben Phloretinsäure Phloroglucin enthalte, gelinge die Trennung am besten durch Sättigen der Säure mit kohlens. Baryt, wo dann das Phloroglucin der gröfseren Menge nach zuerst auskrystallisire. Die Phloretinsäure krystallisirt nach Grailich's Bestimmung monoklinometrisch; die in Richtung der Orthodiagonale verlängert ausgebildeten Krystalle zeigen die Flächen $0P . \infty P\infty . -P\infty . +{}^5/_2 P\infty . (P\infty) . +P$ u. a.; es ist das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,4047 : 1 : 0,3577, der Winkel der beiden letzteren Axen = 74°13′, die Neigung $-P\infty : \infty P\infty$ = 138°51′, $+{}^5/_2 P\infty : \infty P\infty$ = 143°19′, $(P\infty) : 0P$ = 114°15′.

Aufser den früher beschriebenen Salzen der Phloretinsäure mit Kali, Natron, Baryt, Zink und Silberoxyd, welche jetzt als saure Salze ($RO, C_{18}H_9O_5$) zu betrachten sind, hat Hlasiwetz noch das saure Kupfersalz, $CuO, C_{18}H_9O_5$, dargestellt. Man erhält es, analog dem sauren salicyls. Kupferoxyd in prismatischen, smaragdgrünen Krystallen, schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether. — Die neutralen phloretins. Salze entstehen unter denselben Bedingungen wie die entsprechenden salicylsauren. Das *Barytsalz*, $C_{18}H_9O_5, 2\,BaO + 4\,HO$, wird aus der concentrirten Lösung des sauren Salzes in der Siedehitze durch Barytwasser gefällt. Nach dem Umkrystallisiren bildet es warzenförmige Krystallgruppen, welche erst bei 160° alles Wasser verlieren. — Das *Kalksalz*, durch Zuckerkalk aus dem sauren Salz gefällt, krystallisirt in weichen Blättchen, reagirt alkalisch und wird wie das vorhergehende durch Kohlensäure zersetzt. Das Kupfersalz, $C_{18}H_9O_5$, $2\,CuO$ (bei 120°) (1), scheidet sich beim anhaltenden

(1) Die Zusammensetzung dieses Kupfersalzes und des Barytsalzes deutet, wie auch schon A. Wurtz (Ann. ch. phys. [3] LII, 336) be-

Phloretinsäure.

Erwärmen einer ätherischen Lösung des sauren Salzes in blaugrünen Flittern ab, welche bei 100⁰ noch 1 At. Wasser zu enthalten scheinen. Das *Bleisalz*, $C_{18}H_9O_5$, PbO, entsteht als voluminöser weifser Niederschlag beim heifsen Fällen einer mit kohlens. Bleioxyd gesättigten Lösung von Phloretinsäure mit basisch-essigs. Bleioxyd. — *Phloretins. Aethyl*, $C_{18}H_9(C_4H_5)O_6$, erhält man leicht durch Zersetzung von Jodäthyl mit phloretins. Silberoxyd oder Kali in verschlossenen Röhren bei 100⁰. Der Aether siedet über 265⁰, ist farblos, dickflüssig, von schwachem Geruch und kratzendem Geschmack, nicht entzündlich, löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. Grailich verglich die optischen Eigenschaften des phloretins. Aethyls mit denen des salicyls. Aethyls. Er fand, dafs das Dispersionsvermögen des letzteren weit gröfser ist, als das des ersteren, dafs aber beide Flüssigkeiten für einen Strahl im Orange dasselbe Brechungsvermögen besitzen. — *Dinitrophloretins. Aethyl*, $C_{18}H_7(NO_4)_2(C_4H_5)O_6$, entsteht beim Zusammenbringen des phloretins. Aethyls mit Salpetersäure als goldgelbes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt es in lichtgelben Krystallen. *Phloretins. Amyl*, $C_{18}H_9(C_{10}H_{11})O_6$, ist der Aethylverbindung analog dargestellt, farblos, sehr dickflüssig, schwach rancid riechend, scharf schmeckend und über 290⁰ siedend. Mit Salpetersäure entsteht eine krystallisirte Nitroverbindung. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phloretinsäure entsteht *Dinitrophloretinsäure*, $C_{18}H_8(NO_4)_2O_6$, welche je nach dem Verfahren bei der Bereitung in zwei isomeren Modificationen erhalten werden kann, welche vielleicht in einem analogen Verhältnifs wie Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure zu einander stehen. Die eine Modification (*A*) bildet sich beim Auflösen von Phloretinsäure

merkt, viel eher darauf hin, dafs die Phloretinsäure einbasisch und nicht, wie Hlasiwetz annimmt, zweibasisch ist. Das zweibasische Kupfersalz müfste $C_{18}H_8O_4$, 2 CuO sein.

Phloretinsäure.

in wenig concentrirter Salpetersäure unter Abkühlen. In der rothen Lösung bilden sich gelbe Körner, welche aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt in glänzenden Prismen anschiefsen. Sie sind licht citrongelb, leicht in Alkalien mit gelbrother Farbe löslich, schmelzbar, nicht verpuffend, schwach bitter schmeckend und wie Pikrinsäure färbend. Die verpuffenden Salze dieser Säure erhält man durch Sättigen ihrer wässerigen Lösung mit den kohlens. Basen, oder durch Fällung concentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes. Das Kalisalz, $C_{18}H_7(NO_4)_2O_5 + 2\,KO$ (bei 120°), krystallisirt aus verdünntem Alkohol in tief orangerothen Prismen; das in kaltem Wasser schwer lösliche Barytsalz, $C_{18}H_7(NO_4)_2O_5 + 2\,BaO$, bildet orangegelbe, das Kalksalz gelbe Nadeln; das Bleisalz ist ein hochrother, das Silbersalz ein rother, das Kupfersalz ein gelber Niederschlag. Quecksilberchlorid fällt das Ammoniaksalz chromgelb, anfangs amorph, dann krystallinisch, essigs. Zinkoxyd amorph gelb, Zinnchlorür gelblich unter Entfärbung, Eisenchlorid lichtbraun. — Die zweite Modification (*B*) entsteht beim Zutröpfeln von Salpetersäure zu einer warmen wässerigen Lösung der Phloretinsäure. Die sich ausscheidenden Krystalle bilden aus Alkohol umkrystallisirt dunkel goldgelbe glänzende Blätter und Schuppen. Die Salze dieser Säure mit Alkalien und alkalischen Erden sind nur durch Sättigen mit den Hydraten der Oxyde oder den kohlens. Verbindungen zu erhalten, während das Ammoniaksalz der Modification (*A*) durch Chlorbaryum und Chlorcalcium krystallinisch gefällt wird. Schwefels. Kupferoxyd fällt das Ammoniaksalz gelb, essigs. Bleioxyd und Zinkoxyd roth, Sublimat röthlich. Das Ammoniaksalz, $C_{18}H_7(NO_4)_2O_5 + 2\,NH_4O$, efflorescirt in dunkelgelben Nadeln; das Barytsalz, $C_{18}H_7(NO_4)_2O_5 + 2\,BaO$, schiefst in warzenförmig vereinigten orangegelben Krystallen an. — Fügt man zu zerriebener Phloretinsäure so lange Brom, als sich noch Bromwasserstoff entwickelt, so erhält man ein schwach gefärbtes Pulver von *Dibromphloretinsäure*, $C_{18}H_8Br_2O_6$, welche aus

Phloretinsäure.

Alkohol in harten farblosen prismatischen Körnern krystallisirt. Zur völligen Reinigung fällt man die vorher mit kaltem Wasser gewaschene Säure aus ihrer ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure. Das in kurzen farblosen Nadeln krystallisirende Ammoniaksalz dieser Säure ist leicht zersetzbar und schwerlöslich in kaltem Wasser. Das Barytsalz, $C_{18}H_7Br_2O_5$, BaO (bei 120°), aus dem Ammoniaksalz durch Chlorbaryum gefällt, bildet prismatische Krystalle. — In einer Atmosphäre von Chlorgas schmilzt die Phloretinsäure unter Erwärmung und Bildung von Salzsäure. Das in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Product ist unkrystallisirbar. — Läfst man phloretins. Aethyl mehrere Wochen lang mit starkem Ammoniak in Berührung, so erhält man *Phloretylaminsäure*, $C_{18}H_{11}NO_4 = C_{18}H_8O_2, \left.\begin{matrix}H_2N \\ H\end{matrix}\right\} O_2$ (1), welche nach dem Verjagen des Alkohols und Ammoniaks aus heifsem Wasser in feinen glänzenden Prismen anschiefst. Sie löst sich in Alkohol und Aether, schmilzt zwischen 110 und 115° und sublimirt unter Ammoniakverlust theilweise. Ihre wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau. Obwohl diese Säure mit Alkalien Verbindungen einzugehen scheint, ist ihre saure Natur doch wenig ausgesprochen; sie zersetzt kohlens. Salze nicht. — Erwärmt man Phloretinsäure mit Phosphorsuperchlorid, so entwickelt sich zuerst viel Salzsäure, dann geht bei etwa 110° Phosphoroxychlorid über und die rückständige rauchende Flüssigkeit, welche sich ohne Zersetzung nicht weiter erhitzen läfst, zerfällt mit Wasser in Phloretinsäure und Phosphorsäure. In der Voraussetzung, die Phloretinsäure habe, als zweibasische Säure, die Constitution $\left.\begin{matrix}C_{18}H_8O_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_4$ und das Chlorphloretyl sei $C_{18}H_8O_2, Cl_2$, giebt Hlasiwetz für diese Zersetzung die Gleichung: $3\ C_{18}H_{10}O_6 + 3\ PCl_5 = 3\ (C_{18}H_8O_2,\ Cl_2) + 3\ HCl$

(1) $C_{18}H_8O_2$ (Phloretyl) = H_2.

Phloretinsäure.

$+ 2\ PCl_3O_2 + PO_5, 3\ HO$. — Auch mit Chloracetyl, Chlorbutyryl und Chlorbenzoyl zersetzt sich die Phloretinsäure unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung neuer Körper von sauren Eigenschaften.

Zur weiteren Feststellung der Homologie der Phloretinsäure mit Salicylsäure untersuchte Hlasiwetz die Producte der trockenen Destillation des phloretins. Baryts. Beim Erhitzen einer Mischung dieses Salzes mit Aetzkalk (und etwas Glaspulver) erhält man ein öliges bräunliches Destillat, welches mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt ein über 200° übergehendes farbloses, stark lichtbrechendes Oel liefert, von brennendem Geschmack und an Phenylalkohol erinnerndem Geruch. Dieser ölartige Körper verursacht Brennen auf der Haut, ist an einem Dochte entzündlich, wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, coagulirt Eiweifs wie Phenylalkohol und erzeugt wie dieser auf einem mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn eine Färbung. In lufthaltigen Gefäfsen färbt er sich gelblich; bei — 18° wird er dickflüssig, aber nicht fest. Sein spec. Gew. ist bei 12° = 1,0374. Die Analyse ergab die Formel $C_{16}H_{10}O_2$; die Dampfdichte ist 4,22 (berechnet : 4,23); der Siedepunkt annähernd 220°. Die Lösung des Körpers in Schwefelsäure wird nach einiger Zeit nicht mehr durch Wasser gefällt; beim Sättigen mit Baryt erhält man ein leicht zersetzbares Barytsalz einer gepaarten Schwefelsäure. Mit Salpetersäure bildet sich, unter heftiger Einwirkung, ein gelbes, aus Alkohol krystallisirbares Substitutionsproduct, welches nach einer Stickstoffbestimmung die Formel $C_{16}H_9(NO_4)_3O_2$ hat. Mit Brom entsteht, unter Entwickelung von Bromwasserstoff, eine weifse, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse. In Betreff der Constitution dieses Körpers kommt Hlasiwetz zu dem Schlufs, dafs er der Alkohol der Xylenylreihe = $\left.\begin{matrix}C_{16}H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2$ sei, sich folglich zum Xylol verhalte wie der Phenylalkohol zum Benzol. Er

Phloretinsäure.

findet diese Annahme gerechtfertigt durch die Uebereinstimmung in dem Verhalten der Salicylsäure und Phloretinsäure, eine Uebereinstimmung, welche in der vollkommenen Homologie beider Säuren begründet sei, durch welche ihrerseits wieder eine Gleichartigkeit in der Constitution der Zersetzungsproducte bedingt werde. Die einbasische Anissäure sei in diesem Sinne der Salicylsäure nicht homolog, sofern sie als Zersetzungsproduct des Barytsalzes keinen Alkohol, sondern Phenylmethyläther, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2$ (Anisol), liefere. Auch bilde sich bei Destillation einer Mischung von aniss. und ameisens. Kalk Anisylaldehyd, während aus einer ähnlichen Mischung von salicyls. oder phloretins. Kalk mit ameisens. Kalk nur Phenylalkohol oder Beziehungsweise Xylenylalkohol hervorgehe (1). Die Vorstellung, welche sich Hlasiwetz über die Constitution der Salicylsäure und einiger damit verwandter Verbindungen macht, ist aus nachstehenden Formeln ersichtlich :

$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3, O \\ C_2HO_2, O \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3, O \\ C_2H_3, O \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3, O, HO \\ C_2HO_2, O, HO \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3, O, HO \\ C_2H_3, O, HO \end{matrix}\right\}$
Salicylsäureanhydrid	Saliretin	Salicylsäurehydrat	Saligenin.

(1) Bezüglich der Darstellung einer festen Kaliumverbindung aus Buchenholztheer-Kreosot macht Hlasiwetz (in der S. 324 angef. Abhandl.) folgende Mittheilung : Kalium löst sich bei 35 bis 40° in Kreosot unter Wasserstoffentwickelung nach und nach auf. Läfst man unter fortwährendem Umrühren die Temperatur nicht über 40 bis 50° steigen, so tritt keine Entzündung ein. Ist die Masse nach dem Erkalten salbenartig, so prefst man sie zwischen Fliefspapier unter starkem Druck und löst den Rückstand in siedendem Aether. Die noch warm durch Leinen filtrirte Lösung erstarrt beim Erkalten breiartig. Durch Abpressen erhält man eine weifse silberartige Krystallmasse, welche in einem gut verschlossenen Glase ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann. Durch Wasser wird sie in Kali und sich ausscheidende Oeltropfen zerlegt. Von den mit dieser Verbindung durch Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl erhaltenen Körpern giebt Hlasiwetz vorläufig an, sie seien weder isomer mit Phenetol, noch mit dem Körper $C_{16}H_{10}O_2$, welcher durch Zersetzung des phloretins. Baryts entsteht.

Phloretinsäure.

In der Phloretinsäure wäre das Radical Phloretyl $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right\}$ enthalten und beide Säuren wären saure Hydrate, bis zu einem gewissen Grade gepaarten Aethern entsprechend. Für Phloridzin und Phloretin giebt er vorläufig (bis zur näheren Untersuchung des Phloroglucins) die Formeln :

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{42}H_{24}O_{20}} = \left(C_{18}H_6O_2 \left\}\begin{matrix} O, & C_{12}H_5O_4, & O \\ O, & C_{12}H_{11}O_{10}, & O \end{matrix}\right.\right); \quad \underset{\text{Phloretin}}{C_{30}H_{14}O_{10}} = \left(C_{18}H_6O_2 \left\}\begin{matrix} O, & C_{12}H_5O_4, & O \\ O, & H, & O \end{matrix}\right.\right).$$

Das Phloridzin entspräche darnach den neutralen Salzen der Phloretinsäure, in welchen die beiden Wasserstoffäquivalente durch die Radicale $C_{12}H_5O_4$ (dessen Alkohol Phloroglucin $C_{12}H_6O_4$ wäre) und $C_{12}H_{11}O_{10}$ (dessen Alkohol Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ wäre) vertreten sind.

Achilleasäure.

H. Hlasiwetz (1) hat gefunden, dafs die von Zanon (2) als Achilleasäure beschriebene Säure ihrem Verhalten nach Aconitsäure ist.

Nelkensäure.

A. Brüning (3) hat die Nelkensäure nochmals analysirt und dafür die von Gerhardt angenommene und von Calvi (4) bestätigte Formel $C_{20}H_{12}O_4$ gefunden. Der Siedepunkt der reinen Säure liegt bei 248°. Man gewinnt sie am besten durch Zersetzen des Nelkenöls mit Kali und mehrmaliges Pressen des ausgeschiedenen nelkens. Kali's unter Zusatz von Alkohol. Aus der reinen Säure gewinnt man so (durch Vermischen mit Kali und Alkohol und mehrmaliges Pressen) ein Kalisalz, das über Schwefelsäure getrocknet 12,22 pC. Kali enthielt. Die Formel $C_{40}H_{23}O_7$, KO + 2 HO verlangt 12,2 pC. Kali. Das Barytsalz $C_{20}H_{11}O_3$, BaO fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit klarem ziemlich ver-

(1) Wien. Acad. Ber. XXIV, 268; J. pr. Chem. LXXII, 429; Chem. Centr. 1857, 785. — (2) Ann. Ch. Pharm. LVIII, 21. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIV, 202; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 156. — (4) Jahresber. f. 1856, 474.

dünntem Barytwasser in weifsen Krystallblättchen nieder, die beim Erhitzen wie das vorhergehende Salz braun werden. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in Nelkenöl erhält man das Ammoniaksalz in krystallinischen, durch Behandlung mit Aether vom Kohlenwasserstoff zu befreienden Blättern, welche schon wenig über 0° schmelzen und Ammoniak verlieren. Weder durch Einwirkung von Salpetersäure noch von Phosphorsuperchlorid lassen sich aus dem Nelkenöl bestimmt characterisirte Producte gewinnen. Mit ersterer bildet sich neben Oxalsäure ein braunes Harz, mit Phosphorsuperchlorid entsteht ein wie Chlormethyl mit grüner Flamme brennendes Gas.

Benzoësäure.

Benzoës. Ammoniak $NH_4O, C_{14}H_5O_3$ krystallisirt nach Marignac (1) rhombisch, in tafelförmigen Combinationen $0P . P . \infty\mathring{P}\infty . \bar{P}\infty$; es ist $P : P$ in dem makrodiagonalen Hauptschnitt = 94°48′, im brachydiagonalen = 96°12′, im basischen = 143°56′, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im letzteren = 130°51′. Wahrscheinlich ist mit diesem Salze das analog zusammengesetzte *benzoës. Kali* isomorph, welches indessen stets nur in nicht genauer bestimmbaren Blättchen erhalten wurde.

Chlorbenzoësäure.

Nach H. Limpricht und Uslar zerfällt das bei der Destillation von Sulfobenzoylchlorür (vgl. S. 335) neben Kohle und schwefliger Säure auftretende Chlorbenzoylchlorür $C_{14}H_4Cl_2O_2$ beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und *Chlorbenzoësäure*, $C_{14}H_5ClO_4$. Diese Säure, von welcher die genannten Chemiker einige Verbindungen untersucht haben (2), erhält man am leichtesten aus dem Chlorür durch Kochen mit Kali, Fällen der Lösung mit Salzsäure, nochmaliges Binden der gelben Säure an eine Base und Zersetzung des Salzes mit einer Säure. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und in Aether und daraus in kleinen, weifsen, concentrisch vereinigten Prismen krystallisirbar. Sie schmilzt bei etwa 140°, sublimirt aber

(1) In der S. 5 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 259; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 493; Chem. Centr. 1857, 507.

Chlorbenzoësäure.

schon früher in kleinen Nadeln. Die Lösung der Säure in Ammoniak verliert beim Verdunsten das Ammoniak; das Kali- und Natronsalz sind unkrystallisirbar; das Barytsalz, $C_{14}H_4BaClO_4 + 3HO$, bildet leicht lösliche nadelförmige, das Kalksalz, $C_{14}H_4CaClO_4 + 3HO$, schuppige Krystalle, das Bleisalz ist ein weifser, das Kupfersalz ein grüner Niederschlag, das Silbersalz, $C_{14}H_4AgClO_4$, bildet weifse mikroscopische Nadeln. In rauchender Salpetersäure löst sich die Chlorbenzoësäure langsam auf; aus der mit Wasser vermischten Lösung scheiden sich nach einigen Tagen wasserhelle Tafeln von *Nitrochlorbenzoësäure*, $C_{14}H_4(NO_4)ClO_4$, ab. Diese Säure ist leicht löslich in Weingeist und Aether, aus letzterem in Prismen krystallisirbar, in Wasser schmelzend und in der Siedehitze löslich, ohne beim Erkalten zu krystallisiren. Die trockene Säure schmilzt bei 118°. Das Barytsalz, $C_{14}H_3Ba(NO_4)ClO_4 + 2HO$, bildet leicht lösliche warzige Krystalle, das Silbersalz, $C_{14}H_3Ag(NO_4)ClO_4 + HO$ (?) in Wasser ziemlich lösliche glänzende Blättchen. Der *Chlorbenzoësäureäther*, $C_{14}H_4Cl(C_4H_5)O_4$, durch Erhitzen des Chlorürs mit Weingeist oder der Säure mit Weingeist und Schwefelsäure dargestellt, ist ein bei 245° siedendes, wie Benzoësäureäther riechendes Liquidum, aus dessen Lösung in Salpeterschwefelsäure durch Wasser Nitrochlorbenzoësäureäther als krystallisirendes Oel abgeschieden wird. — Das als Zersetzungsproduct des Sulfobenzoylchlorürs auftretende Chlorbenzoylchlorür, $C_{14}H_4ClO_2$, Cl, erhält man am vortheilhaftesten, wiewohl nicht rein, durch Erhitzen von 1 Aeq. Sulfobenzoësäure und 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid, bis keine flüssigen Producte mehr übergehen, wiederholtes Rectificiren des Destillats und Auffangen des bei 285° siedenden Antheils. Das aus Chlorbenzoësäure mit Phosphorsuperchlorid dargestellte reine Chlorür ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, bei etwa 225° siedende Flüssigkeit. Aus der Auflösung dieses Chlorbenzoylchlorürs in concentrirtem wässerigem Ammoniak scheiden sich gelbe blätterige Krystalle von Chlorbenzamid, $C_{14}H_6ClNO_2$, ab,

Chlorbenzoësäure.

leicht löslich in Weingeist und heifsem Wasser, schmelzbar bei 122° und theilweise sublimirend bei dieser Temperatur. Limpricht und Uslar erwähnen noch, dafs die von Chiozza (1) durch Destillation von Salicylsäure mit Phosphorsuperchlorid dargestellte Chlorbenzoësäure mit der von ihnen aus Sulfobenzoesäure erhaltenen nicht identisch sei. Die letztere krystallisire nie in gröfseren, der Salicylsäure ähnlichen Nadeln, und schmelze bei 140°, während die Chlorbenzoësäure aus Salicylsäure bei 130° schmelze; auch enthalte das Barytsalz und das Kalksalz der von Limpricht und Uslar dargestellten Säure 3 Aeq. Wasser, während das Barytsalz der Chiozza'schen Säure wasserfrei sei und das Kalksalz nach ihren eigenen Versuchen nur 2 Aeq. Wasser enthalte.

H. Limpricht und Uslar (2) schliefsen sich, nach Auseinandersetzung ihrer Ansicht über die gepaarten Verbindungen im Allgemeinen, bezüglich der durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat oder wasserfreier Schwefelsäure auf organische Verbindungen entstehenden Sulfosäuren der Betrachtungsweise an, dafs diese Säuren durch Substitution entstehen, indem das Radical der Schwefelsäure, S_2O_4, an die Stelle von Wasserstoff in das Radical der organischen Verbindung eintritt. Wasserfreie Schwefelsäure verbinde sich direct mit der organischen Verbindung und für jedes Aequivalent Schwefelsäurehydrat werden 2 Aeq. Wasser abgeschieden, nach den Gleichungen:

Organische Verbindung $+ S_2H_2O_8 - 2\,HO =$ Sulfosäure
" " $+ 2\,S_2H_2O_8 - 4\,HO =$ Disulfosäure.
" " $+ S_2O_6 =$ Sulfosäure.

Sulfobenzoësäure.

So sei die aus Benzoësäure und wasserfreier Schwefelsäure entstehende Sulfobenzoësäure, $C_{14}H_6S_2O_{10}$, eine zweibasische Säure von der rationellen Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(S_2O_4)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,

(1) Jahresber. f. 1852, 498. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 239; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 422; Chem. Centr. 1857, 488.

deren zweiatomiges Radical 2 Aeq. Wasserstoff vertritt. Eine analoge Constitution hat die zweibasische Sulfoessigsäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_2(S_2O_4)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, und die einbasische Sulfophenylsäure, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5(S_2O_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2$, Sulfocarbolsäure, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5(S_2O_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, und Isäthionsäure, $\left.\begin{matrix}C_4H_5(S_2O_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Als Stütze dieser Ansicht betrachten sie die Untersuchung einiger aus der Sulfobenzoësäure abgeleiteten Verbindungen, in welche das Radical dieser Säure übertragen ist. — Sulfobenzoylchlorür, $C_{14}H_4S_2O_6$, Cl_2, entsteht, wenn man vollkommen trockene Sulfobenzoësäure mit 2 Th. Phosphorsuperchlorid erwärmt, sodann zur Entfernung des Phosphoroxychlorids auf 170° erhitzt und den mit Wasser gut gewaschenen Rückstand über Schwefelsäure trocknet. Es ist ein gelbbraunes dickflüssiges Oel, von schwachem unangenehmem Geruch, schwerer als Wasser und sich langsam damit zersetzend, unter Bildung von Sulfobenzoësäure und Salzsäure. In Weingeist löst es sich unter Wärmeentwicklung zu Sulfobenzoëäther, in Aether löst es sich unzersetzt. Bei 300° kommt es ins Sieden, indem unter Zersetzung Chlorbenzoylchlorür übergeht. Mit fixen Alkalien bildet es sulfobenzoës. Salz und Chlormetall; von gasförmigem Ammoniak wird es kaum zersetzt; in concentrirtem wässerigem Ammoniak löst es sich aber, indem Salmiak und Sulfobenzamid entstehen. Weingeistiges Ammoniak löst es ebenfalls unter starker Wärmeentwicklung zu äthylsulfobenzoës. Ammoniak. Mit Anilin entsteht Sulfobenzanilid und salzs. Anilin. — Der *Sulfobenzoëäther*, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$, bleibt als syrupartiger Rückstand, wenn man Sulfobenzoylchlorür mit absolutem Weingeist mischt und im Wasserbade verdunstet. Er ist in jedem Verhältnifs in Wasser löslich und zerfällt beim Erhitzen damit in Sulfobenzoësäure und Alkohol. Er zersetzt sich bei der Destillation und liefert mit Ammoniak äthylsulfobenzoës. Ammoniak. — *Sulfobenzamid*,

Sulfobenzoësäure.

Sulfobenzoësäure.

N, $C_{14}H_4S_2O_6$, H_2, H_2, erhält man leicht durch Zufügen kleiner Mengen von concentrirtem wässerigem Ammoniak zum Chlorür, bis keine Erhitzung mehr wahrzunehmen ist. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Amid wird aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. In diesem Falle erhält man das Amid wasserfrei, bei Anwendung von wasserhaltigem Weingeist schiefst ein Gemenge des wasserfreien und des 2 Atome Wasser enthaltenden Amids an. Das Sulfobenzamid ist leicht in heifsem Weingeist und heifsem Wasser löslich; das wasserhaltige, in Nadeln krystallisirende verliert bei 100° sein Krystallwasser; bei 170° tritt Schmelzung und erst bei 270 bis 290° langsame Zersetzung ein, jedoch ohne Bildung von Sulfobenzimid. — Aethylsulfobenzoës. Ammoniak $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_6\\(C_4H_5)NH_4\end{matrix}\right\}O_4$, entsteht aus dem Chlorür oder dem Aether durch weingeistiges Ammoniak. Beim Verdunsten der Lösung bilden sich in der Winterkälte 1 Zoll lange und 3/4 Zoll breite wasserhelle, vierseitige Tafeln mit ausgezeichnetem Blätterdurchgang parallel der kürzeren Seite der Grundfläche (1). Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, neutral und zerfällt mit wässerigem Kali erhitzt in Sulfobenzoësäure, Ammoniak und Alkohol. Es schmilzt bei etwa 185°, erstarrt unter 150°, über 300° zerfällt es in Wasser, Benzonitryl, Benzoësäure, schweflige Säure und Kohle. *Aethylsulfobenzoësäure*, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_6\\C_4H_5,\ H\end{matrix}\right\}O_4$, erhält man durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Platinchlorid, Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten im Wasserbade als gelblichen Syrup; ihre Salze sind alle leicht löslich. Das Natronsalz, $C_{18}H_9NaS_2O_{10}$, bildet milchweifse, warzenförmig vereinigte Nadeln, welche 2 Atome Wasser zu enthalten scheinen. Das Barytsalz, $C_{18}H_9BaS_2O_{10}$, krystal-

(1) Die Form der triklinometrischen Krystalle ist genauer beschrieben worden von Keferstein (Ann. Ch. Pharm. CVI, 385).

Sulfobenzoësäure.

lisirt in kleinen, durchsichtigen, deutlich ausgebildeten rhombischen Tafeln, welche über Schwefelsäure Krystallwasser verlieren. Das aus dem Barytsalz mit schwefels. Silberoxyd erhaltene Silbersalz setzt sich in wasserhellen, kleinen, concentrisch vereinigten Nadeln ab. — *Sulfobenzanilid*, N_2, $C_{14}H_4S_2O_6$, $(C_{12}H_5)_2$, H_2, entsteht beim Vermischen von Sulfobenzoylchlorür mit Anilin. Das mit kaltem Wasser gewaschene feste Product wird wiederholt aus Weingeist unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Es bildet kleine weiſse, beim Trocknen sich bräunende, schmelzbare Krystalle, leicht löslich in heiſsem Weingeist und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, von Kalilauge in der Hitze unter Abscheidung von Anilin zersetzbar.

Benzaminsäure.

H. Schiff (1) hat gefunden (2), daſs nitrobenzoës. Aethyl, nach Béchamp's Verfahren mit Eisenfeile und Essigsäure erwärmt, eine schwarzbraune Masse liefert, aus welcher durch warmen absoluten Alkohol benzamins. Aethyl ausgezogen wird, das nach dem Verdunsten als dickflüssiger gelber Körper zurückbleibt. Durch Kochen dieser Verbindung mit weingeistigem Kali und Uebersättigen mit Salzsäure erhält man Benzaminsäure, die durch Umkrystallisiren zu reinigen ist. Zur Darstellung gröſserer Mengen von Benzaminsäure zieht man die durch Einwirkung von Nitrobenzoësäure, Eisen und Essigsäure erhaltene Masse nach dem Eintrocknen im Wasserbade mit Kalilauge aus und fällt aus der eingeengten Lösung die Benzaminsäure mit einer Säure. Schiff schlägt vor, für die Benzaminsäure, sofern sie nach Gerland (3) identisch sei mit Chancel's Carbanilidsäure, diesen Namen oder auch Phenylcarbaminsäure zu wählen, in welchem Falle ihr die Formel $\left.\begin{matrix} NH, C_{12}H_5, C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, und der verwandten Amido-

(1) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1857; J. pr. Chem. LXX, 282; Chem. Centr. 1857, 185. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 467. — (3) Jahresber. f. 1854, 414.

Benzaminsäure.

cuminsäure und Amidozimmtsäure analoge Formeln beizulegen wären. Für diese Formel spreche, aufser der Zerlegbarkeit der Säure in Anilin und Kohlensäure, ihre Bildungsweise aus Nitrobenzoësäure, sofern diese letztere (als Nitrophenylameisensäure) in Phenylcarbaminsäure übergeht, wie voraussichtlich die (nicht existirende) Nitroameisensäure in Carbaminsäure; ferner spreche dafür ihre von Chancel beobachtete Bildung aus Carbanilamid, welche der Entstehung der Carbaminsäure aus Carbamid analog sei. Ein Versuch, Phenylcarbaminsäure durch Zusammenbringen von Anilindampf mit Kohlensäure (also analog der Bildung von Carbaminsäure aus Ammoniak und Kohlensäure) darzustellen, lieferte weifse, nicht verdichtbare Nebel und bei längerer Einwirkung einen weifsen krystallinischen, in Wasser mit saurer Reaction löslichen Anflug. Die mit der Phenylcarbaminsäure isomere Anthranilsäure betrachtet Schiff als eine der Salicylgruppe nahe stehende Verbindung, sofern sie durch Zersetzung in Salicylsäure übergehen könne; sie ist jedoch, nach Limpricht, nicht identisch mit Salicylaminsäure, obwohl im Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften ihr nahe stehend. Die nach Gerland durch salpetrige Säure aus Benzaminsäure sich bildende Oxybenzoësäure (1) betrachtet Schiff als Phenylkohlensäure $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_{12}H_5, H \end{matrix}\right\} O_4$, wofür ihre Zersetzbarkeit in Phenylalkohol und Kohlensäure durch Kali spreche.

Die von Gerland (2) ermittelte Thatsache, dafs Benzaminsäure mit Schwefelsäure und Salpetersäure krystallisirbare Verbindungen bildet, veranlafste A. Cahours (3)

(1) Jahresber. f. 1854, 415. — (2) Jahresber. f. 1853, 456. — (3) Compt. rend. XLIV, 567; Ann. Ch. Pharm. CIII, 87; J. pr. Chem. LXXII, 112; Chem. Centr. 1857, 465. W. Kubel (Ann. Ch. Pharm. CII, 236; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 495; Chem. Centr. 1857, 528) hat, von einem ähnlichen Gesichtspunkt ausgehend wie Cahours, gefunden, dafs auch die Anthranilsäure Verbindungen mit Säuren eingeht. Eine Auflösung von Anthranilsäure in concentrirter Salzsäure läfst beim

Benzaminsäure.

zur Untersuchung der Benzaminsäure, Toluaminsäure, Cuminaminsäure und Anisaminsäure in dieser Richtung. Diese Säuren, welche aus den Nitroproducten der aromatischen Säuren durch Einwirkung von Schwefelammonium oder essigs. Eisenoxydul erhalten werden, verhalten sich, analog dem Glycocoll, dem Alanin und Leucin, als wahre Basen; sie bilden mit Phosphorsäure, Oxalsäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure leicht krystallisirbare Verbindungen. Die Verbindungen der Salzsäure mit diesen Aminsäuren zeigen eine ähnliche Zusammensetzung, wie die Verbindungen der Salzsäure mit organischen Basen :

Salzs.	Benzaminsäure	$C_{14}H_7NO_4, HCl$
„	Toluaminsäure	$C_{16}H_9NO_4$, HCl
„	Cuminaminsäure	$C_{20}H_{13}NO_4$, HCl
„	Anisaminsäure	$C_{16}H_9NO_6$, HCl.

Diese salzs. Aminsäuren verbinden sich mit (1 Aeq.) Platinchlorid zu krystallisirbaren Verbindungen, welche man leicht erhält durch Behandeln der Aminsäure mit wenig überschüssiger concentrirter Salzsäure, Zusatz von Alkohol bis zur Lösung in der Siedehitze und dann von überschüssigem Platinchlorid; beim Verdunsten krystallisirt das Doppelsalz. Auch Glycocoll liefert in dieser Weise ein Doppelsalz von der Formel $C_4H_5NO_4$, HCl, $PtCl_2$. Die

Erkalten die Verbindung $C_{14}H_7NO_4$, HCl in feinen Nadeln fallen. Beim Erhitzen liefert dieselbe ein krystallinisches Sublimat von dem Verhalten des salzs. Anilins. Salzs. Gas wird von Anthranilsäure absorbirt, jedoch ohne Bildung einer constanten Verbindung. Durch Fällung der salzs. Anthranilsäure mit 1 Aeq. salpeters. Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats erhält man grofse prismatische, in heifsem Weingeist lösliche Krystalle der Verbindung $C_{14}H_7NO_4$, NHO_6. Bei Anwendung der doppelten Menge Silbersalz erhält man eine silberhaltige Verbindung, jedoch ärmer an Silber als die Formel $C_{14}H_7NO_4$, $NHO_6 + NAgO_6$ verlangt. Mit salpeters. Baryt bildet sich keine Doppelverbindung. Schwefels. Anthranilsäure, 2 $C_{14}H_7NO_4$, $S_2H_2O_8$, erhält man aus der salzs. Verbindung mit schwefels. Silberoxyd in concentrisch vereinigten Nadeln. In ähnlicher Weise erhält man oxals. Anthranilsäure, 2 $C_{14}H_7NO_4$, $C_4H_2O_8$, in seideglänzenden Schuppen.

Benzaminsäure.

schwefels. Verbindungen haben alle einen characteristischen zuckerartigen Geschmack. Cahours weist auf die Unterschiede in der Bildungsweise der Benzaminsäure und des Salicylamids (welche beide in einem ähnlichen Sinne isomer sind wie Glycocoll und Glycolamid, oder Alanin und Lactamid) hin, um die Verschiedenheit der Eigenschaften durch eine verschiedene relative Stellung der Atome zu erklären. Während die Salicylsäure bei ihrer Umwandlung in Salicylamid O_2 verliert und NH aufnimmt, giebt die Benzoësäure bei ihrem Uebergange in Benzaminsäure unter Aufnahme von NH keinen Sauerstoff ab. Da das Glycolamid, dem Salicylamid ähnlich, aus der Glycolsäure durch die reducirende Wirkung des Ammoniaks entsteht, so liefse sich nach Cahours' Betrachtung hoffen, das Glycocoll aus der Nitroessigsäure mittelst Schwefelwasserstoff der Benzaminsäure analog darzustellen; denn :

$$\underset{\text{Nitrobenzoësäure}}{C_{14}H_5(NO_4)O_4} + 6\,HS = 6\,S + 4\,HO + \underset{\text{Benzaminsäure}}{C_{14}H_7NO_4}$$

$$\underset{\text{Nitroessigsäure}}{C_4H_3(NO_4)O_4} + 6\,HS = 6\,S + 4\,HO = \underset{\text{Glycocoll.}}{C_4H_5NO_4}$$

Cahours hat ferner gefunden, dafs bei Einwirkung von Chlorcumyl und Chloranisyl auf Glycocoll-Silberoxyd der Hippursäure analoge krystallisirbare Säuren, die Cuminursäure, $C_{24}H_{15}NO_6$, und die Anisursäure, $C_{20}H_{11}NO_8$, entstehen, welche sich durch Einwirkung von Säuren in der Wärme in Glycocoll und in Cuminsäure oder Anissäure spalten. In gleicher Weise liefert Chlorbenzoyl bei seiner Einwirkung auf benzamins. Silberoxyd neben Chlorsilber eine neue Säure, welche durch Alkohol aus der Masse ausgezogen und nach dem Verdampfen von dem benzoës. Aethyl durch Ammoniak getrennt werden kann. Durch Salzsäure wird die neue Säure aus dem Ammoniaksalz abgeschieden.

Essigsäure.

E. Lucius (1) beschreibt ein Doppelsalz von salpeters. Baryt mit essigs. Baryt, BaO, NO_5 + BaO, $C_4H_3O_3$ + 8 HO,

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 118; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 958; J. pr. Chem. LXXII, 459.

und ein anderes von salpeters. Bleioxyd mit ameisens. Bleioxyd, $PbO, NO_5 + 3 (PbO, C_2HO_3) + 2 HO$. Ersteres bildet sich beim Auflösen von überschüssigem salpeters. Baryt in heifser concentrirter Lösung von essigs. Baryt; es krystallisirt zuerst salpeters. Baryt und aus der Mutterlauge schiefsen zolllange gerade rhombische Prismen des Doppelsalzes an. Das Bleioxyddoppelsalz erhält man durch Auflösen von ameisens. Bleioxyd in einer heifsen, fast gesättigten Lösung von salpeters. Bleioxyd und langsames Erkalten in luftbeständigen, grofsen rhombischen Tafeln, welche in kaltem Wasser schwerlöslich sind.

Acetamid.

A. Strecker (1) hat nachgewiesen, dafs das Acetamid mit Säuren salzartige Verbindungen bildet. *Salzs. Acetamid* $2 C_4H_5NO_2, HCl$ erhält man leicht beim Einleiten von salzs. Gas in eine Lösung des Acetamids in Aetheralkohol unter Abkühlung. Die mit wasserfreiem Aether abgewaschene Krystallmasse krystallisirt aus Alkohol in langen speerförmigen Krystallen, welche leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Sie reagiren sauer; die alkoholische Lösung setzt beim Stehen Salmiakkrystalle ab, mit Platinchlorid entsteht beim Erwärmen Platinsalmiak. Die Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Acetamid. Die durch Zusammenschmelzen beider sich bildende Masse tritt an absoluten Alkohol das salzs. Acetamid ab, welches beim Erkalten, reichlicher durch Zufügen von Aether, krystallinisch abgeschieden wird. — Beim Stehen einer Lösung von Acetamid in kalter concentrirter Salpetersäure bilden sich farblose, leicht schmelzbare und verpuffende Krystalle von *salpeters. Acetamid*, $C_4H_5NO_2 + HO, NO_5$. — Sättigt man eine Lösung von Acetamid mit gelbem Quecksilberoxyd in der Wärme, so erhält man durch Verdunsten des Fil-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 321; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 328; Chem. Centr. 1857, 981; J. pharm. [3] XXXII, 398; Ann. ch. phys. [3] LII, 506; Chem. Gaz. 1858, 84.

Essigsäure. trats in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche farblose Krystallrinden von *Quecksilberacetamid*, $C_4H_4HgNO_2$, dessen Lösung von Ammoniak sogleich, von Kali erst in der Siedehitze gefällt wird. Zink und Cadmium fällen aus der Lösung Quecksilber unter Bildung der Oxyde und von reinem Acetamid. — Frisch gefälltes Silberoxyd bildet mit Acetamid Krystallschuppen von *Silberacetamid*. — Erhitzt man salzs. Acetamid, in einer Glasröhre eingeschmolzen, einige Stunden auf 200°, so erhält man eine salbenartige Masse, welche durch Destillation im Oelbade in einen flüssigen zuerst übergehenden, einen anderen in der Vorlage erstarrenden Körper und einen festen gefärbten Rückstand zerfällt. Erhitzt man Acetamid in einem Strom von trockener Salzsäure, so erhält man dieselben Producte, einen festen Rückstand und einen festen krystallinischen und einen flüssigen Körper, welche sich in der Vorlage bei guter Abkühlung verdichten. Das flüssige Destillat enthält neben Essigsäure Chloracetyl und vielleicht Acetonitril; die übergegangene krystallinische Masse löst sich, unter Zurücklassung von salzs. Acetamid, zum gröſsten Theil in Aether auf und die Lösung liefert neben Schwefelsäure und Kalk im Vacuum harte Krystallkörner, deren Analyse der Formel $C_{12}H_{12}N_2O_6 = C_4H_5NO_2 + C_8H_7NO_4$, also einer Verbindung oder einem Gemenge von gleichen Atomen Acetamid und Diacetamid entspricht. Salzs. Gas scheidet in der That aus der ätherischen Lösung dieses Körpers salzs. Acetamid ab, und die davon abfiltrirte Lösung liefert durch Verdunstung lange nadelförmige Krystalle von Diacetamid, $C_8H_7NO_4$, welches leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und beim Kochen mit Säuren in Essigsäure und Ammoniak zerfällt. — Das nicht flüchtige Zersetzungsproduct des salzs. Acetamids hinterläſst beim Behandeln mit Alkohol Salmiak und die Lösung enthält das salzs. Salz einer starken Base, welche Strecker *Acediamin* nennt. Es bildet beim freiwilligen Verdunsten der Lösung säulenförmige Krystalle,

Acetamid.

welche durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether rein erhalten werden. Das Platindoppelsalz dieser Base hat die Formel $C_4H_6N_2$, HCl + $PtCl_2$; es bildet sich beim Verdunsten der wässerigen, mit Platinchlorid versetzten Lösung in grofsen harten gelblichrothen Krystallen. Das schwefels. Acediamin, $C_4H_6N_2$, HO, SO_3, durch Zersetzung des salzs. Salzes mit schwefels. Silberoxyd dargestellt, ist leicht löslich, neutral und in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirend. Das Acediamin kann nicht im freien Zustande dargestellt werden, sofern es beim Erwärmen seiner Lösung sogleich in Essigsäure und Ammoniak nach der Gleichung $C_4H_6N_2 + 4\,HO = C_4H_4O_4 + 2\,NH_3$ zerfällt. Auch die Salze der Base erleiden, wiewohl schwieriger, beim Kochen mit Säuren eine solche Spaltung. Strecker nimmt an, dafs die bei der Zersetzung des Acetamids durch Salzsäure entstehenden Körper, Diacetamid, Acediamin, Salmiak, Essigsäure, Chloracetyl und Acetonitril Producte verschiedener, nebeneinander vor sich gehender Processe sind, nach den Gleichungen :

$$\underset{\text{Acetamid}}{2\,(C_4H_5NO_2)} + HCl = \underset{\text{Diacetamid.}}{C_8H_7NO_4} + NH_4Cl$$

$$2\,(C_4H_5NO_2) + HCl = \underset{\text{salzs. Acediamin}}{C_4H_6N_2, HCl} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_4H_4O_4}$$

$$C_4H_5NO_2 + 2\,HCl = \underset{\text{Chloracetyl.}}{C_4H_3O_2, Cl} + NH_4Cl$$

$$C_4H_5NO_2 = \underset{\text{Acetonitril.}}{C_4H_3N} + 2\,HO$$

Durch das in Folge der letzten Zersetzungsweise auftretende Wasser wird ein Theil des Acetamids in Essigsäure und Ammoniak zerlegt. — In Betreff des Acediamins hebt Strecker hervor, dafs es sich aus dem Acetamid ableite, wie das Acetamid selbst aus der Essigsäure oder das Aethylamin aus Alkohol, und dafs die leicht verständlichen Formeln $\left.\begin{matrix}C_4H_4N\\H_2\end{matrix}\right\}N$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ gleiche Berechtigung als Ausdruck der Constitution dieser Base haben möchten.

Jodacetyl.

F. Guthrie (1) hat das Jodacetyl, $C_4H_3O_2$, J, dargestellt. Man erhält es durch Einwirkung von Jod und Phosphor (von beiden etwas mehr als 1 Aeq.) auf (1 Aeq.) wasserfreie Essigsäure. Das Destillat wird mit Quecksilber geschüttelt und bei der Rectification der bei 108° übergehende Antheil für sich aufgefangen. Man erhält so von $3^1/_2$ Unzen wasserfreier Essigsäure, $9^1/_2$ Unzen Jod und 1 Unze Phosphor etwa 5 Unzen Jodacetyl. Es ist durchsichtig braun, raucht stark an der Luft, wird durch Wasser sogleich in Essigsäure und Jodwasserstoffsäure zersetzt, siedet bei 108° und hat bei 17° ein spec. Gew. = 1,98. Bei der Destillation wird es stets theilweise zersetzt, unter Entwickelung von Jodwasserstoffsäure und Hinterlassung eines festen jodhaltigen Rückstandes. Von Zink und Natrium wird das Jodacetyl schon bei gewöhnlicher Temperatur, von Quecksilber im directen Sonnenlicht, ohne Gasentwickelung in Körper zersetzt, welche in Aether löslich sind und an der Luft rasch erhärten.

Auch Cahours (2) hat durch Destillation der betreffenden trockenen Kalisalze mit Jodphosphor die Jodverbindungen einiger Säureradicale dargestellt. Er beschreibt sie als braune, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche durch Rectification und Schütteln mit Quecksilber farblos werden. Das *Jodacetyl*, $C_4H_3O_2$, J, siedet nach ihm bei 104 bis 105°; das *Jodbutyryl*, $C_8H_7O_2$, J, siedet bei 146 bis 148° (3), und das *Jodvaleryl*, $C_{10}H_9O_2$, J, bei 168°. Sie werden von Wasser unter Bildung von Essigsäure u. s. w. und Jodwasserstoffsäure, von Alkohol unter Bildung des zusammengesetzten Aethers zersetzt.

Aldehyd.

Nach Jacquemin und Lies-Bodard (4) bildet sich Aldehyd bei dem Erwärmen von Aethylschwefelsäure mit

(1) Phil. Mag. [4] XIV, 183; Ann. Ch. Pharm. CIII, 335; J. pr. Chem. LXXII, 335; Chem. Centr. 1857, 948. — (2) In der S. 316 angef. Abhandl. — (3) Berthelot (Instit. 1857, 270) erhielt durch Einwirkung von Bromphosphor auf Buttersäure u. a. das *Brombutyryl* $C_8H_7O_2Br$ als eine gegen 128° flüchtige Substanz. — (4) Instit. 1857, 407.

Aldehyd.

Manganhyperoxyd oder chroms. Kali, auch unter Umständen wo nicht eine vorgängige Regeneration von Alkohol anzunehmen ist. Auch trockene äthylschwefels. Salze geben bei dem Erhitzen mit den genannten Oxydationsmitteln Aldehyd, jedoch gemengt mit Weinöl und anderen Zersetzungsproducten. Amylschwefelsäure giebt unter denselben Umständen Valeral.

T. Petersen (1) beschreibt eine Modification des sauren schwefligs. Aldehyd-Ammoniaks, welche beständiger ist als die von Redtenbacher dargestellte Verbindung. Man erhält sie durch Sättigen des gelbbraunen zerflossenen Aldehyd-Ammoniaks (wie es sich beim Stehen von krystallisirter Verbindung unter Aether und Alkohol erzeugt) mit schwefliger Säure nach Entfernung des meisten Alkohols und Aethers durch Erwärmen. Durch vorsichtiges Verdunsten oder längeres Stehen der Lösung erhält man gelbe Krystallkrusten, welche durch Waschen mit Alkohol weifs werden. Diese Verbindung ist $C_4H_7NO_6S_2$, also von derselben Zusammensetzung wie das schwefligs. Aldehydammoniak. Sie erscheint unter dem Mikroscop als ein Haufwerk kleiner Nadeln, ist umkrystallisirbar, in kaltem Wasser schwerer löslich, als die Redtenbacher'sche Verbindung und zersetzt sich erst bei 150°. Mit Säuren entwickelt sie in der Wärme Aldehyd und schweflige Säure.

A. Wurtz (2) hat gefunden, dafs durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd kein Chloral entsteht, welches man gewöhnlich als eine substituirte Modification des Aldehyds betrachtet. Bringt man wasserfreies Aldehyd in einen mit Chlor gefüllten Ballon, so kommt das Aldehyd ins Sieden und nach einigen Stunden ist der Ballon farblos. Das Product, dessen Siedepunkt von 50° auf 200° steigt, enthält in dem flüchtigeren Antheil Chloracetyl; Wasser zersetzt das-

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 324; J. pr. Chem. LXXI, 497; Chem. Centr. 1857, 225. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 58; Ann. Ch. Pharm. CII, 93; Chem. Centr. 1857, 570.

Aldehyd.

selbe sogleich in Salzsäure und Essigsäure. Ein anderer, durch fractionirte Destillation erhaltener und bei 120° übergehender Antheil gab bei der Analyse der Formel $C_8H_7ClO_4$ entsprechende Zahlen, woraus Wurtz schliefst, dafs bei der Einwirkung von nicht überschüssigem Chlor auf Aldehyd neben Chloracetyl die polymere Modification des Aldehyds $C_8H_8O_4$ (isomer oder identisch mit dem Aether des Glycols $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4$) entstehe, welche durch die Wirkung des Chlors in das Product $C_8H_7ClO_4$ übergehe. — Setzt man Chloracetyl der weiteren Einwirkung von trockenem Chlor aus, so tritt im Sonnenlichte rasch, im zerstreuten Lichte in 24 Stunden Entfärbung ein, unter reichlicher Entwickelung von salzs. Gas. Durch fractionirte Destillation des zwischen 55° und 200° siedenden Products läfst sich eine bei 100 bis 105° siedende Flüssigkeit isoliren, welche einfach-gechlortes Chloracetyl $C_4H_2Cl_2O_2$ ist. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit von reizendem Geruch, einem spec. Gew. = 1,495 bei 0° und einem Siedepunkt von etwa 105°. Wasser zersetzt es rasch in Salzsäure und Monochloressigsäure : $C_4H_2Cl_2O_2 + 2\,HO = HCl + C_4H_3ClO_4$. Es absorbirt trockenes Ammoniak unter Bildung von Monochloracetamid und Salmiak; mit Alkohol entsteht Salzsäure und monochloressigs. Aethyl. Wurtz empfiehlt die Zersetzung des einfach-gechlorten Chloracetyls mit Wasser zur Darstellung der Monochloressigsäure. Bei der Destillation der hierbei erhaltenen Flüssigkeit steigt die Temperatur von 100 bis 180°; das zuletzt Uebergehende ist reine, zu einer krystallinischen Masse erstarrende Monochloressigsäure (1). — Da das Chloral bei 94°,4, das einfach gechlorte Chloracetyl bei 105° siedet, so kann ersteres kein Substitutionsproduct des letzteren sein.

Monochloressigsäure.

E. Willm (2) hat das monochloressigs. Aethyl und das

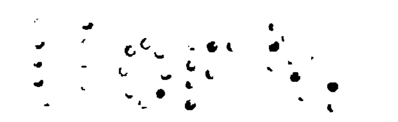
(1) Vgl. R. Hoffmann's Untersuchung S. 347. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 97; Ann. Ch. Pharm. CII, 109; Chem. Centr. 1857, 571.

Monochloressigsäure.

Monochloracetamid aus dem nach diesem Verfahren bereiteten einfach gechlorten Chloracetyl durch Behandlung mit Alkohol oder Ammoniak dargestellt und näher untersucht. Das *monochloressigs. Aethyl*, $C_8H_7ClO_4 = C_4H_2Cl(C_4H_5)O_4$, ist eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack; es ist unlöslich in Wasser und specifisch schwerer als dieses. Es siedet bei 143°,5 bei 758^{mm} B.; seine Dampfdichte ist = 4,23 (gef. 4,46). Es brennt mit grüngesäumter Flamme. Mit Aetzkali zerfällt es in Alkohol und monochloressigs. Kali, welches letztere wieder in Chlorkalium und essigs. Kali sich zu zersetzen scheint. — Das *Monochloracetamid*, $C_4H_4ClNO_2 = N\begin{matrix}C_4H_2ClO_2\\H_2\end{matrix}$ entsteht auch neben Alkohol durch Einwirkung von Ammoniak auf monochloressigs. Aethyl. Es ist weifs, amorph, in wasserfreiem Alkohol löslich und daraus in breiten glänzenden Blättern krystallisirbar. Es löst sich in 10 Th. Wasser von 24° und in 10,5 Th. Alkohol von derselben Temperatur; in Aether ist es nur wenig löslich. Aus der wässerigen Lösung erhält man es beim Verdunsten in kleinen warzenförmigen Massen. Mit Kali zerfällt es in Ammoniak, Chlorkalium und essigs. Kali.

Durch directe Einwirkung von Chlor auf Essigsäure hat R. Hoffmann (1) die Monochloressigsäure, deren Existenz von F. Leblanc angedeutet war, erhalten. Zu ihrer Darstellung leitet man trockenes Chlorgas in der Art zu Eisessig, dafs das eintretende Chlor sich dicht über der Oberfläche der Essigsäure mit dem Dampf der letzteren mischt. Die die Säure enthaltende Retorte sitzt in einem Bad von einer gesättigten und siedenden Auflösung von Chilisalpeter, welches eine constante Temperatur von 120° sichert. Der Hals der Retorte ist aufwärts gerichtet, mit einem weiten Glasrohr verbunden, und der Apparat

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 236; Chem. Centr. 1857, 525; Ann. ch. phys. [3] LII, 215.



Monochloressigsäure.

so aufgestellt, dafs er von den directen oder von den durch einen Spiegel reflectirten Sonnenstrahlen getroffen wird. Bei bedecktem Himmel bemerkt man kaum eine Absorption von Chlor, bei starkem Sonnenlicht ist dieselbe auch bei sehr rascher Entwickelung fast vollständig. Man leitet die Chlorentwickelung so, dafs der obere Theil der Retorte immer gefärbt erscheint und noch etwas Chlor unverbunden entweicht. Es entsteht hierbei stets Monochloressigsäure, neben wenig einer an Chlor reicheren Säure; die Reaction ist (bei $^1/_2$ bis 1 Pfund Essigsäure) im gewöhnlichen Tageslicht in 30 Stunden, bei directem Sonnenlicht in der halben Zeit vollendet. Nach dem Verdrängen des Chlorüberschusses durch trockene Luft destillirt man das Product in einem kleineren Gefäfse, wo bis zu 130^0 fast nur Essigsäure, dann von 130 bis 190^0 eine Flüssigkeit übergeht, welche durch wiederholte Rectification bei 182 bis 187^0 siedende fast reine Monochloressigsäure liefert. Sie erstarrt entweder sogleich zu einer Masse von weifsen nadelförmigen Krystallen, oder bildet bei dem Stehen einzelne grofse wasserhelle rhombische Tafeln, während der gröfsere Theil flüssig bleibt und dann beim Schütteln oder Berühren mit einem Glasstab unter Temperaturerhöhung plötzlich erstarrt, indem zugleich die schon gebildeten Krystalle porcellanartig werden. Durch Abgiefsen, rasches Abpressen der Krystalle, Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure und Kalk und nochmaliges Destilliren unter Beseitigung der ersten und letzten Antheile des Destillats erhält man die Säure rein. Die Analyse führte zur Formel $C_4H_3ClO_4$. Als Siedepunkt fand Hoffmann für verschiedene Proben bei 757,7^{mm} B. 185^0, 186^0 und 187^0,8. Den von 60 bis 64^0 schwankenden Erstarrungspunkt der Säure nimmt er zu 62^0 an; das spec. Gew. der flüssigen Säure (bei 73^0) ist = 1,3947 bezogen auf Wasser von 73^0, = 1,366 bezogen auf Wasser von 19^0. Die durch Erstarren erhaltenen Krystalle sind rhombische Tafeln, deren spitze Winkel nach ungefährer Messung 77 bis 78^0 be-

Monochloressigsäure.

tragen; die aus der Auflösung in Essigsäure erhaltenen Krystalle haben einen prismatischen Habitus. Im Uebrigen sind die physikalischen Eigenschaften der Monochloressigsäure denen der Trichloressigsäure, wie sie Dumas beschrieben hat, sehr ähnlich. Die Monochloressigsäure riecht, bis zum Verdampfen erhitzt, reizend und erstickend; sie schmeckt ätzend sauer, zerstört die Oberhaut und bildet Blasen auf derselben. Sie ist zerfliefslich, löst sich sehr leicht in Wasser unter Temperaturerniedrigung, destillirt ohne Zersetzung und sublimirt, längere Zeit nahe auf den Siedepunkt erhitzt, zu langen spiefsigen Krystallen. Die Salze der Monochloressigsäure sind meist leicht auflöslich und krystallisirbar. Das neutrale Kalisalz, $C_4H_2ClKO_4 + 3HO$, krystallisirt über Schwefelsäure im Vacuum aus der syrupdicken Lösung in dünnen farblosen Blättern, welche bei 100° den Wassergehalt verlieren. In der Wärme läfst sich die Lösung nicht ohne Zersetzung verdampfen. Das saure Kalisalz, $C_4H_2ClKO_4 + C_4H_3ClO_4$, ist schwer löslich in Wasser und leicht in perlglänzenden weifsen Krystallschüppchen zu erhalten. Das sehr leicht lösliche Ammoniaksalz läfst sich in Folge seiner Zersetzbarkeit nicht frei von Salmiak erhalten. Das Barytsalz, $C_4H_2ClBaO_4 + 2\ HO$, krystallisirt beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung zum grofsen Theil heraus, in prismatischen, dem rhombischen Systeme angehörenden Krystallen. Das Silbersalz, $C_4H_2ClAgO_4$, ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser, schwärzt sich am Lichte und zersetzt sich bei 110 bis 120° unter Verpuffung. — Erhitzt man Monochloressigsäure mit Kalilauge, Ammoniak, Baryt- oder Kalkwasser, so bildet sich neben Chlormetall eine Säure, von welcher R. Hoffmann vermuthet, sie sei Glycolsäure, nach der Gleichung: $C_4H_2ClMO_4 + 2\ HO = C_4H_4O_6 + MCl$ (1). Mit Kaliumamalgam oder Zink wird Essig-

(1) Kekulé hat (Ann. Ch. Pharm. CV, 286), wie im nächsten Jahresber. zu besprechen ist, nachgewiesen, dafs diese Zersetzung in der That stattfindet.

Monochloressigsäure.

säure unvollständig aus Monochloressigsäure regenerirt. — Versuche welche R. Hoffmann über den Einflufs des Lichts bei der Bildung von Chloressigsäure anstellte, zeigten, dafs im Dunkeln wie im zerstreuten Tageslicht zwar Substitution statt finde, dafs aber das Product selbst nach wochenlanger Einwirkung von Chlor nicht auf den Siedepunkt der Monochloressigsäure oder zum Krystallisiren gebracht werden könne. Rascher ist die Wirkung bei 100 bis 120°; nach 27 stündiger Einwirkung war $^1/_8$ der Säure in Monochloressigsäure verwandelt. In directem oder reflectirtem Sonnenlicht steigt die Ausbeute mit der Stärke und längeren Dauer der Lichteinwirkung. Bei 23 stündiger Einwirkung des Chlors mit Benutzung von Sonnenlicht und 7 stündiger ohne dasselbe verwandelte sich $^1/_3$ der Säure in Monochloressigsäure. Niemals entsteht hierbei Oxalsäure, wohl aber gab die erhaltene Säure beim Kochen mit Barytwasser neben Chlorbaryum etwas kohlens. Baryt, mit Ammoniak aber kein Chloroform, und der Siedepunkt stieg bei der Destillation über 190°, was auf das Vorhandensein einer höher gechlorten Säure hindeutet, welche in der von den Krystallen aufgesaugten Flüssigkeit enthalten sein mufs. Der bei 170° übergehende und nicht krystallisirbare Theil dieser Säure zeigte einen Chlorgehalt von 48,25 pC. (die Dichloressigsäure müfste 55,04 enthalten) und gab mit Baryt gesättigt neben viel monochloressigs. Salz eine kleine Menge eines undurchsichtigen warzenförmigen Salzes, welches wahrscheinlich die höher gechlorte Essigsäure enthält. — Bei der mehrtägigen Einwirkung von Brom auf Essigsäure im Sonnenlicht bei 100° zeigte sich keine Einwirkung (vgl. S. 351). — Mit Phosphorsuperchlorid destillirt liefert die Monochloressigsäure ein bei 110° siedendes Destillat, aus welchem das gechlorte Chloracetyl nicht abzuscheiden ist, da dessen Siedepunkt, wie Wurtz (1) gezeigt hat, bei 100 bis 105° liegt.

(1) In der S. 345 angef. Abhandl.

Bromessigsäure.

Erhitzt man, nach Perkin u. Duppa (1), 4 Vol. Eisessig und 1 Vol. Brom in einer verschlossenen Röhre auf 120 bis 130° C., so wird das Gemenge farblos und beim Oeffnen der Röhre entwickelt sich eine grofse Menge Bromwasserstoffgas. Das flüssige Product fängt bisweilen, wenn es viel Bromwasserstoff enthält, schon bei 90° zu sieden an; nach und nach steigt sein Siedepunct auf 208° und das Destillat erstarrt alsdann als Bromessigsäure, $C_4H_3BrO_4$. Die sehr zerfliefsliche Säure krystallisirt in Rhomboëdern und wird bei jeder Destillation unter Entwickelung von Bromwasserstoff theilweise zerlegt.

Capronsäure.

A. Wurtz (2) hat gefunden, dafs die aus Cyanamyl durch Kochen mit Kali dargestellte Capronsäure optisches Drehungsvermögen besitzt, was mit der aus Cocosnufsöl dargestellten Säure nicht der Fall ist. Die Säure siedet, wie auch Brazier und Gossleth (3) angeben, genau bei 198° und besitzt denselben unangenehmen Geruch, wie die des Cocosnufsöls; sie bewirkt auf eine Länge von 200 MM. eine Ablenkung des rothen Strahls von 2°,43 nach rechts. Da nun alle Abkömmlinge des Amylalkohols, in welchen nicht, wie in der Valeriansäure, das Molecül des Amyls eine Veränderung erlitten hat, optisches Drehungsvermögen zeigen, so läfst sich hieraus schliefsen, dafs die optisch wirksame Capronsäure das Radical Amyl enthalte, also Ameisensäure ist, worin der Wasserstoff des Radicals durch Amyl ersetzt ist. Durch Electrolyse der activen Capronsäure erhielt Wurtz das Radical Amyl, welches auf eine Länge von 200 MM. eine Ablenkung des rothen Strahls von 6°,39 nach rechts bewirkte. Wurtz überzeugte sich, dafs die (optisch unwirksame) Caprylsäure des Cocosnufsöls optisch unwirksames Oenanthyl liefert,

(1) Phil. Mag. [4] XIV, 217; Ann. Ch. Pharm. CV, 51; J. pr. Chem. LXXII, 337; Chem. Centr. 1858, 16; Arch. ph. nat. XXXVI, 358. — (2) Ann. ch. phys. [3] LI, 358; Ann. Ch. Pharm. CV, 295; Pharm. Centr. 1858, 143. — (3) Jahresber. f. 1850, 397.

und vermuthet, dafs die Capronsäure aus derselben Quelle sich analog verhalte. Ist das active Amyl isomer mit dem inactiven, so läfst sich auch annehmen, dafs die beiden Säuren, welche optisch verschiedene Radical-Molecüle enthalten, wirklich isomere Verbindungen sind, obwohl ihre Zusammensetzung durch dieselbe rationelle Formel ausgedrückt wird.

Fette Säuren u. a. im Runkelrüben-Fuselöl.

A. Perrot (1) untersuchte die Bestandtheile des Runkelrüben-Fuselöls, namentlich die daraus zu erhaltenden fetten Säuren. Die bei der Destillation des Fuselöls bei 80 bis 110° übergehenden Portionen enthielten Weingeist und Butylalkohol, doch keine nachweisbare Menge von Propylalkohol. Der nach dem Abdestilliren des Amylalkohols gebliebene Rückstand ging bei 140 bis 300° über. Es bestand dieser Rückstand gröfstentheils aus Aetherarten; der einzige im freien Zustand darin enthaltene einfachere Bestandtheil war eine gegen 200° übergehende, unangenehm riechende, auf Wasser schwimmende Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_2$, deren Verhalten zu Phosphorsuperchlorid sie nicht als den Alkoholen analog betrachten läfst. Das bei fractionirter Destillation jenes Rückstandes bei 140 bis 200° Uebergegangene wurde mit concentrirter Aetzkalilösung anhaltend auf 100° erhitzt; die obere Schichte des Products für sich destillirt ging gröfstentheils bei 94 bis 135° über (hierin waren Aethyl-, Butyl- und Amylalkohol), in der bei 140 bis 190° übergehenden kleinen Menge liefs sich Caproyl- oder Caprylalkohol nicht nachweisen, und der bei 190 bis 202° übergehende Rest bestand aus der oben erwähnten Substanz

(1) Compt. rend. XLV, 309; Ann. Ch. Pharm. CV, 64; J. pr. Chem. LXXIII, 174. Aus dem Fuselöl des Krapp-Weingeists erhielt Perrot eine gegen 210° übergehende, bei 35° erstarrende, bei längerem Erhitzen mit Kalilösung sich nicht verändernde Substanz mit 77,08 pC. Kohlenstoff und 11,76 pC. Wasserstoff, die wohl mit dem im Jahresber. f. 1856, 625 besprochenen, auch aus Krapp-Fuselöl erhaltenen Campher $C_{20}H_{18}O_2$ identisch war.

$C_{12}H_{10}O_2$. Das aus der Verbindung mit Kali wieder abgeschiedene Säuregemische enthielt in geringerer Menge (wahrscheinlich) Valeriansäure, Capronsäure und Oenanthylsäure, in gröfserer Caprylsäure und Pelargonsäure (diese wurden durch fractionirte Destillation im reineren Zustand abgeschieden und analysirt; die Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4$ ergab den Schmelzpunkt 5°, den Erstarrungspunkt — 3°, das spec. Gew. 0,905 bei 21°, den Siedepunkt 238°; die Pelargonsäure $C_{18}H_{18}O_4$ ergab den Schmelzpunkt 18°, den Erstarrungspunkt 13°, das sp. Gew. 0,903 bei 21°, den Siedepunkt 255°); die bis 290° nicht überdestillirenden Bestandtheile dieses Säuregemisches begannen hier zu verkohlen und erstarrten bei dem Erkalten.

Bildung fetter Säuren in Moor-Wasser.

C. Kraut (1) fand in dem frischen Wasser eines kleinen, in mooriger Gegend entspringenden Baches (des Hahnbachs, Landdrosteibezirk Stade in Hannover) neben den gewöhnlichen Mineralbestandtheilen eine diesen fast gleiche Menge organischer Substanz (0,1684 Grm. im Liter). In dem eingedampften Rückstand von etwa 25 Litern des Wassers, welches einige Monate in einem halb damit gefüllten Gefäfse gestanden hatte, wies Kraut die Gegenwart von Buttersäure und Capronsäure nach, von welchen im frischen Wasser kaum Spuren aufzufinden waren.

Feste Säure des Olivenöls.

Heintz (2) hat die feste Säure des Olivenöls von Neuem der Analyse unterworfen. Nach Collett (3) ist dieselbe Margarinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ mit dem Schmelzpunkt von 60°; Heintz (4) bestritt schon früher, dafs diese Säure die Chevreul'sche Margarinsäure mit dem Schmelzpunkt von 60°, sondern bei 62° schmelzende Palmitinsäure sei. Die erneute Analyse führte wieder zur Formel $C_{32}H_{32}O_4$; es ist also Palmitin im Oli-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 29; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 515; Chem. Centr. 1857, 944; Ann. ch. phys. [3] LII, 109. — (2) J. pr. Chem. LXX, 366; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 785. — (3) Jahresber. f. 1854, 460. — (4) Ebendas., 461.

venöle enthalten. Aufser Oelsäure und Palmitinsäure findet sich, nach Versuchen von Krug, welche unter der Leitung von Heintz ausgeführt sind, in den Verseifungsproducten des Olivenöls eine andere feste fette Säure, welche einen etwas höheren Schmelzpunkt (71°,4 C.) als die Stearinsäure und bei der Analyse auch einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt zeigte. Heintz hält es für wahrscheinlich, dafs diese Säure Butinsäure (Arachinsäure) $C_{40}H_{40}O_4$ sei. Die Gegenwart der Stearinsäure konnte nicht bestimmt nachgewiesen werden.

Margarinsäure.

G. Becker (1) hat die Margarinsäure $C_{34}H_{34}O_4$, welche in Folge der Untersuchungen von Heintz aus der Reihe der fetten Säuren verschwunden war, aus Cyancetyl künstlich dargestellt. Schon Köhler (2) machte auf die Bildung der Margarinsäure auf diesem Wege aufmerksam. Das zu diesen Versuchen dienende Cyancetyl wurde in folgender Weise von Becker dargestellt. Cetylalkohol, gewonnen durch wiederholtes Verseifen von Wallrath mit alkoholischer Kalilösung, Ausfällen der Palmitinsäure mit Chlorbaryum, Abdestilliren des Alkohols, Waschen des Rückstandes mit heifsem Wasser und nochmaliges Lösen in wenig Weingeist, wurde im geschmolzenen Zustande durch abwechselndes Zufügen von Jod und Phosphor in kleinen Portionen, bis die Farbe des Jods nicht mehr verschwand, in Jodcetyl verwandelt, dieses von dem amorphen Phosphor abgegossen, einigemal mit warmem Wasser gewaschen und durch Auskochen mit wenig Weingeist vom Cetylalkohol befreit. Aus diesem Jodcetyl wurde durch mehrtägiges Kochen mit einer weingeistigen Lösung von Cyankalium, Abdestilliren des Weingeists, Behandeln des Rückstandes mit heifsem Wasser zur Entfernung von Jodkalium, und Umkrystallisiren aus Weingeist (wobei zuerst

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 209; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 126; Chem. Centr. 1857, 486; Ann. ch. phys. [3] LII, 340. — (2) Jahresber. f. 1856, 581.

Margarinsäure.

Margarinsäure auskrystallisirt) unreines Cyancetyl dargestellt. Zur Ueberführung dieses Cyancetyls in Margarinsäure wurde es so lange (3 Tage) mit einer weingeistigen Kalilösung gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelte, der Rückstand sodann, nach Entfernung des Alkohols, mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene fette Säure in weingeistiger Lösung mit Bleizucker gefällt, das geprefste und mit Weingeist gewaschene Bleisalz mit Salzsäure zerlegt und die erhaltene fette Säure mehrmals aus Alkohol krystallisirt. Die so erhaltene Säure bildete perlmutterglänzende Schuppen, leicht in Aether und in heifsem Weingeist löslich, bei 52 bis 53° schmelzend. Die Analyse der Säure wie der Barytgehalt des Barytsalzes entsprach der Formel $C_{34}H_{34}O_4$. Ein zweiter, in etwas gröfserem Mafsstabe ausgeführter Versuch lieferte eine Säure von derselben Zusammensetzung und demselben Schmelzpunkt, selbst in den durch fractionirte Fällung erhaltenen Producten.

Heintz (1) hat dieselbe Umwandlung ausgeführt mit Cyancetyl, welches durch Erhitzen von cetylschwefels. Kali und Cyankalium auf 200° erhalten war (vgl. bei Alkoholen). Die durch Kochen dieses nicht ganz reinen Cyancetyls mit einer alkoholischen Kalilösung erhaltene Seife wurde mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Chlorbaryum gefällt und der Niederschlag mit kochendem Aether vollkommen ausgewaschen. Das mittelst alkoholfreien Aethers und Salzsäure zersetzte Barytsalz lieferte eine bei 56°,6 schmelzende Säure, deren Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren sich nur auf 57°,4 erhöhte, welche aber durch (mit der ersten Portion wiederholte) fractionirte Fällung des Natronsalzes mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Magnesia und Umkrystallisiren der verschiedenen Säureportionen aus Al-

(1) Pogg. Ann. CII, 257; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1857, 417; J. pr. Chem. CXXII, 178; Chem. Centr. 1857, 684.

Margarinsäure.

kohol in eine constant bei 66°,2 und eine andere bei 59°,9 schmelzende Säure zerfiel. Für erstere findet Heintz mit Wahrscheinlichkeit die Formel $C_{38}H_{38}O_4$; letztere ist Margarinsäure $C_{34}H_{34}O_4$, deren Formel durch die Analyse der reinen Säure, des Barytsalzes und des Silbersalzes festgestellt wurde. Sie stimmt im Schmelzpunkte und den übrigen physikalischen Eigenschaften mit der Chevreul'schen (aus Stearin- und Palmitinsäure bestehenden) Margarinsäure überein und bildet mit Stearinsäure Mischungen, deren Schmelzpunkt niedriger ist, als der der letzteren, jedoch nicht in dem Grade niedriger und so verschiedenartig erstarrend, wie bei einer Mischung von Stearin- und Palmitinsäure. Sie erstarren sämmtlich mehr oder weniger schuppig-krystallinisch und perlmutterglänzend.

Fett der Brindonia indica.

J. Bouis und d'Oliveira Pimentel (1) haben das in den Samen der *Brindonia indica*, einer der Familie der Guttiferen angehörenden Pflanze, enthaltene Fett untersucht. Das Pericarpium der Frucht wird in Goa als Gewürz, der blutrothe saure Saft zu Limonade benutzt. Die Samen sind convex, rothbraun, von der Gröfse gewöhnlicher Bohnen und geschmacklos; sie enthalten 1,72 pC. und fettfrei 2,58 pC. Stickstoff. Trocken geprefst liefern sie kein Fett, wohl aber, wenn sie vorher durch Wasserdampf erweicht sind; durch Auflösungsmittel lassen sich 30 pC. fetter Substanz entziehen. Der mit Aether erschöpfte rothbraune Kuchen enthält einen in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether und Säuren unlöslichen schön rothen Farbstoff. Das rohe Fett ist fast weifs, bei etwa 40° schmelzbar, wenig löslich in heifsem Alkohol, leicht verseifbar, unter Bildung von Glycerin und von zwei fetten Säuren, von welchen die eine flüssig und wahrscheinlich Oelsäure, die andere, 50 pC. des Fetts betragende, fest ist. Letztere krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen,

(1) Compt. rend. XLIV, 1855; Instit. 1857, 225; Chem. Centr. 1857, 607; J. pr. Chem. LXXIII, 176.

schmilzt bei 70°, erstarrt bei 69°, und ist Stearinsäure, $C_{36}H_{36}O_4$. Aus dem Fett der *Brindonia indica* läfst sich leicht durch Krystallisation und Abpressen der Mutterlauge reines Stearin gewinnen. Es ist nach Bouis und O. Pimentel vollkommen weifs, geschmolzen durchsichtiger als das Stearin aus Hammeltalg, und erstarrt zu einer aufgeblähten Masse, von welcher ein Theil durchsichtig, ein anderer weifs erscheint. Es liefert durch Verseifung unmittelbar 95,72 pC. bei 70° schmelzender Säure. Die Formel $C_{114}H_{110}O_{12} = 3\ C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$ verlangt 95,73 pC. Säure. Das Fett ist demnach Tristearin.

Verseifung.

Nach Versuchen von J. Bouis (1) erzeugen sich bei der Verseifung von Fetten mit einer zur völligen Umwandlung in Seife ungenügenden alkoholischen Lösung von Kali stets Aether der fetten Säuren, unter Abscheidung von Glycerin; es bilden sich keine stearoglycerins. oder analoge Verbindungen, wie von manchen Chemikern angenommen ist. Um diefs darzuthun, verseift Bouis ein neutrales Fett mit titrirter alkoholischer Kalilösung und sättigt dann das Alkali genau mit ebenfalls titrirter Schwefelsäure. Die wässerige Auflösung enthält dann neben schwefels. Kali das Glycerin; die abgeschiedene fette Substanz wird in Aether gelöst und mit Kalk behandelt; kalter Alkohol zieht alsdann den Aether der fetten Säure, warmer Aether das unverseifte Fett aus, während die fetten Säuren an den Kalk gebunden bleiben. Die Bildung der zusammengesetzten Aether durch die weingeistige Lösung des Alkali's finde fast augenblicklich, in 1 bis 2 Minuten, statt, und man habe bei der von Pelouze (2) angegebenen Verseifungsmethode einen Ueberschufs von Alkali zuzusetzen und den Alkohol vor dem Zusatz einer Mineralsäure zu verjagen, wenn die abgeschiedenen fetten Säuren nicht mit den Schmelzpunkt erniedrigenden zusammengesetzten Aethern gemengt sein sollen.

(1) Compt. rend. XLV, 35; Instit. 1857, 280; J. pr. Chem. LXXII, 308. — (2) Jahresber. f. 1855, 530.

Verseifung. Bezüglich des Vorgangs bei dem nun in mehreren Fabriken eingeführten Verfahren von Milly zur Verseifung von Fetten mit $^1/_5$ bis $^1/_6$ der bisher angewendeten Menge von Kalk, bemerkt Bouis, dafs sich hierbei, aus Talg z. B., nicht wie man annehmen könne Mono- und Distearin neben stearins. Kalk erzeuge, sofern er stets die Bildung von Glycerin neben unverändertem Tristearin beobachtet habe. Er erklärt den Vorgang der Verseifung oder richtiger der Säurebildung (Acidification) durch 3, 2 oder 1 Aeq. der als Hydrat angewendeten Base in der Art und mit Anwendung der Wurtz'schen Glycerinformel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, für das Stearin, $\left.\begin{matrix}3\,C_{36}H_{35}O_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6$, dafs neben Glycerin entweder nur neutrales stearins. Salz, oder aufser diesem 2 oder 1 Aeq. freie Stearinsäure erzeugt werde. Bei Gegenwart von Alkohol erzeuge sich eine der freien Säure entsprechende Menge eines zusammengesetzten Aethers.

Bleipflaster. P. Bolley (1) macht den Vorschlag, zur Bereitung des Bleipflasters statt des Olivenöls die bei der Stearinfabrikation abfallende wohlfeilere Oelsäure anzuwenden. Das Bleipflaster bilde sich ohne Schäumen, in viel kürzerer Zeit, sei zähe und gut klebend und verliere nach wenigen Tagen den Geruch der rohen Oelsäure.

Leinölsäure. E. Schüler (2) hat die Säure des Leinöls, über welche schon eine Arbeit von Sacc (3) vorliegt, untersucht. Das eigens zur Untersuchung in der Kälte geprefste Oel war rein gelb, von 0,9347 spec. Gew. bei 13°, und verdickte sich bei —18° unter Ausscheidung einer geringen Menge eines festen Fetts. Zur Darstellung der Säure wurde der durch Verseifen mit Natronlauge erhaltene Seifenleim nach mehrmaligem Aussalzen mit Chlorcalcium gefällt, das aus-

(1) Schweiz. Zeitschr. f. Pharm. 1857, 183; Dingl. pol. J. CXLVI, 237. — (2) Ann. Ch. Pharm. CI, 252; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 170; Chem. Centr. 1857, 355. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 218.

gewaschene Kalksalz in Aether gelöst (wobei das Kalksalz der festen Säure zurückblieb), die Lösung mit Salzsäure zersetzt und der Aether im Wasserstoffstrom abdestillirt. Die zurückbleibende noch unreine Leinölsäure wurde in weingeistiger Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit Chlorbaryum gefällt und das ausgewaschene und geprefste Barytsalz aus Aether mehrmals umkrystallisirt. Das getrocknete weifse Salz wurde mit alkoholfreiem Aether übergossen, mit Salzsäure in der Kälte zersetzt und von der abgehobenen Lösung der Aether im Wasserstoffstrom abdestillirt. Die so erhaltene Leinölsäure bildet nach längerem Trocknen über Schwefelsäure und einer Mischung von Eisenvitriol und Kalk im luftleeren Raum ein schwach gelbliches, sehr liquides Oel von 0,9206 spec. Gew. bei 14°. Sie reagirt schwach sauer, schmeckt anfangs milde, hintennach im Schlunde kratzend, erstarrt noch nicht bei —18° und nimmt bei 10wöchentlichem Stehen an der Luft etwa 2 pC. an Gewicht zu, indem sie zäh und dickflüssig wird. In dünner Lage auf Holz aufgestrichen bildet sie einen Firnifs, nicht aber auf Glas; mit salpetriger Säure entsteht keine Elaïdinsäure. Die Analyse der Säure gab Zahlen, aus welchen Schüler die Formel $C_{32}H_{28}O_4$ entwickelt, welche indessen durch keine Bestimmung des Atomgewichts gestützt ist. Die Analyse von Salzen dieser Säure führte nicht zu übereinstimmenden Zahlen. — Die feste fette Säure des Leinöls hält Schüler für Palmitinsäure.

Leinölsäure.

Zersetzungsproducte der Ricinölsäure.

G. Städeler (1) hat die Destillationsproducte von Ricinölsäure bei Gegenwart eines Alkali's untersucht, und Resultate erhalten, verschieden von denen, zu welchen Bouis (2), Moschnin (3), Railton u. Wills (4) und Limpricht (5) gelangten. — Unterwirft man, nach Städeler, trockenes ricinöls. Natron einer vorsichtigen Destil-

(1) J. pr. Chem. LXXII, 241; Chem. Centr. 1858. 81. — (2) Jahresber. f. 1851, 444; f. 1854, 581; f. 1855, 522. — (3) Jahresber. f. 1858, 505. — (4) Jahresber. f. 1853, 507, 508. — (5) Jahresber. f. 1855, 511.

Zersetzungsproducte der Ricinölsäure.

lation, und unterbricht dieselbe, sobald die Masse anfängt stark zu schäumen, so erhält man ein klares Destillat, das beim Schütteln mit zweifach-schwefligs. Natron vollständig erstarrt. Alkalien scheiden aus dieser Verbindung nur Oenanthol ab, welches zwischen 151 und 152° (und nicht, wie bisher angenommen, bei 155 bis 158°) überdestillirt (1). Die in der Retorte bleibende Natronverbindung enthält dieselben Säuren, wie die elastische Masse, die bei der Destillation des Ricinusöls für sich gebildet wird. Bei stärkerem Erhitzen des Retorteninhalts erhält man unter Aufschäumen ein braunes, übelriechendes Destillat, aus welchem zweifach-schwefligs. Natron nur Oenanthol und keinen anderen Aldehyd aufnimmt. Eine innige Mischung der Natronseife mit Natronhydrat (43 pC. Natronhydrat enthaltend) liefert bei der Destillation (von je 1 Pfund der Mischung, in einer kupfernen Blase, deren Boden nur $^3/_4$" hoch davon bedeckt wird) ein farbloses, aus Wasser und einer gleichhohen Oelschichte bestehendes Destillat. Der weifse Rückstand ist reich an Fettsäure. Das ölförmige, zum gröfsten Theil bei 178° übergehende Destillat enthält zwei Körper, *Methylönanthol* und *Oenanthylalkohol*, welche durch Behandlung mit zweifach-schwefligs. Natron, mit dem ersteres eine feste Verbindung bildet, getrennt werden (2). Man prefst den durch Schütteln des Oels mit zweifach-schwefligs. Natron entstandenen Brei nach 24 Stunden zwischen mehrfach erneuertem Filtrirpapier stark aus und destillirt das Papier mit Wasser. Das übergehende

(1) Den Siedepunkt der durch Oxydation aus Oenanthol entstehenden Oenanthylsäure findet Städeler bei 118° (218?) bei 725,9^{mm} B.; das spec. Gew. bei 24° C. = 0,9167. — (2) Nach Städeler erhält man die Verbindung von zweifach-schwefligs. Ammoniak mit Aceton leicht, wenn man eine weingeistige Lösung des ersteren mit Aceton bis zur bleibenden Trübung vermischt. Aus der sich freiwillig erhitzenden Flüssigkeit scheidet sich nach wenigen Augenblicken die Verbindung in silberglänzenden, dem Cholesterin ähnlichen Blättchen ab. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat sie die Formel $NH_4O, SO_2 + C_6H_6O_2, HO, SO_2$.

Zersetzungsproducte der Ricinölsäure.

Oel wird mit Chlorcalcium entwässert und der bei 177 bis 178° übergehende Antheil wiederholt mit zweifach-schwefligs. Natron und dann mit verdünnter Natronlauge behandelt und rectificirt. Das bei 177 bis 177°,5 Uebergehende ist nach Städeler Oenanthylalkohol, $C_{14}H_{16}O_2$. Er ist wasserhell, dickflüssig, dem Oenanthol ähnlich aber milder riechend, von dem spec. Gew. 0,819 bei 23°. Er reagirt vollkommen neutral, wird aber in Berührung mit Platinschwarz sauer. Auffallend bleibt noch, wie Städeler selbst erwähnt, der hohe Siedepunkt dieses Alkohols. — Die Verbindung mit zweifach-schwefligs. Natron wird zur Entfernung von allem Oenanthylalkohol wiederholt mit Weingeist angerührt, abgeprefst und dann mit Wasser erwärmt, wodurch sich eine Oelschichte abscheidet, welche auf Zusatz von kohlens. Natron sich nicht wesentlich vermehrt. Von dem mit Chlorcalcium entwässerten Oel geht der gröfste Theil bei 171° über und hat nach Städeler's Analyse die Formel des Caprylaldehyds, $C_{16}H_{16}O_2$, aber nicht die Eigenschaften eines Aldehyds, sofern er sich selbst beim Kochen mit chroms. Kali und Schwefelsäure nicht oxydirt, mit Kalilauge sich nicht verändert und mit Ammoniak nicht verbindet. Nur beim Erhitzen mit Silberoxyd bildet sich allmälig ein Silberspiegel, eine Eigenschaft, welche auch den Ketonen zukommt. Städeler betrachtet den Körper demnach als ein s. g. gemischtes Keton, als Methylönanthol, $C_{14}H_{13}(C_2H_3)O_2$. Durch Destillation einer innigen Mischung gleicher Aequivalente essigs. und önanthyls. Natrons mit 1/3 Vol. Kreideerhielt er ein gröfstentheils bei 160 bis 180° übergehendes Oel, welches mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit zweifach-schwefligs. Natron zu einer gallertartigen Masse erstarrte, welche mit Wasser zersetzt ein Oel gab, das nach wiederholter Rectification den Siedepunkt 171° und die der Formel $C_{16}H_{16}O_2$ entsprechende Zusammensetzung zeigte. Das Methylönanthol ist farblos, dünnflüssig, von dem spec. Gew. 0,817 bei 23° und 171° bis 171°,5 Siedepunkt. Der Geruch erinnert an

Zersetzungsproducte der Ricinölsäure.

den des Rautenöls, der Geschmack ist mild brennend. Es erzeugt auf der Haut weder Brennen noch Flecken, ist unlöslich in Wasser, aber mischbar mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen. Es säuert sich nicht an der Luft oder mit Platinschwarz und scheidet sich aus seiner Mischung mit concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser scheinbar unverändert wieder ab. — Bei der Destillation des Ricinusöls mit überschüssigem Alkali entsteht also nach Städeler weder Caprylaldehyd noch Caprylalkohol, sondern Oenanthylalkohol und Methylönanthol, neben Fettsäure, nach den Gleichungen :

$$\underset{\text{Ricinölsäure}}{C_{36}H_{34}O_6} + 2\,(KO, HO) = \underset{\text{fetts. Kali}}{2\,KO, C_{20}H_{16}O_6} + \underset{\text{Methylönanthol.}}{C_{16}H_{16}O_2} + 4\,H$$

$$C_{36}H_{34}O_6 + 2\,(KO, HO) = 2\,KO, C_{20}H_{16}O_6 + \underset{\text{Oenanthylalkohol.}}{C_{14}H_{16}O_2} + C_2H_4.$$

Das Auftreten des Sumpfgases ist nicht nachgewiesen. Städeler bemerkt noch, dafs der Oenanthylalkohol, welcher nicht in gröfserer Menge als das Methylönanthol gebildet werde, wohl auch secundär durch Einwirkung des Alkali's auf die Fettsäure entstehen könne, sofern niemals auch nur annähernd die theoretische Menge der letzteren erhalten werde, und fetts. Kalk, nach Calvi und Petersen, bei der trockenen Destillation Oenanthol liefere.

Harnsäure.

Eine Auflösung von Harnsäure in Kali erzeugt, nach N. J. Berlin (1), in alkalischer Kupferoxydlösung einen weifsen krystallinischen Niederschlag von harns. Kupferoxydul, welcher luftbeständig ist, mit Salzsäure zu Harnsäure und Kupferchlorür zerfällt, in heifsem Wasser oder Kalilauge nicht verändert wird, aber beim Kochen mit der alkalischen Kupferoxydlösung in rothes Kupferoxydul übergeht. Berlin hat nicht untersucht, welche Oxydationsproducte der Harnsäure hierbei entstehen.

(1) J. pr. Chem. LXXI, 184; Chem. Centr. 1857, 719.

Harnsäure.

Harnsäure verwandelt sich, nach Wöhler (1), mit Wasser in einen Kolben oder eine starke Glasröhre eingeschmolzen und 8 Tage lang in dem Dampfkessel einer Hochdruckmaschine liegend (worin am Tage 2 bis 3 Stunden lang die Temperatur als Maximum etwa 140°, während der Nacht nur ungefähr 100° betrug), in eine aufgequollene Masse, deren Beschaffenheit zeigte, dafs ein grofser Theil aufgelöst gewesen war und sich beim Erkalten wieder abgeschieden hatte. Beim Oeffnen der Gefäfse entweicht reichlich Kohlensäure (bei 14tägigem Erhitzen im Dampfkessel war Explosion eingetreten, wahrscheinlich in Folge der Bildung einer gröfseren Menge von Kohlensäure). Beim Erhitzen der breiigen Masse zum Sieden löst sich ein grofser Theil auf. Das heifse Filtrat ist gelb, mit einem Schiller ins Grüne; es ist sauer und setzt beim Erkalten gelatinöses saures harns. Ammoniak ab, welches durch einen anderen neu gebildeten aber nur in geringer Menge auftretenden Körper gefärbt ist. Dieser letztere löst sich in heifsem Wasser mit urangelber, in verdünntem Ammoniak mit röthlichgelber Farbe. Die Hauptproducte, welche sich bei dieser Umsetzung der Harnsäure erzeugen, sind demnach saures harns. Ammoniak und Kohlensäure.

H. Hlasiwetz hat das Verhalten der Harnsäure gegen Wasser in höherer Temperatur und unter starkem Druck ebenfalls untersucht, im Zusammenhang mit Forschungen über neue Zersetzungsweisen von Körpern aus der Harnsäuregruppe im Allgemeinen (2). Er setzte die Harn-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 117; J. pr. Chem. LXXII, 377; Chem. Centr. 1858, 16. Wöhler empfiehlt obiges Verfahren als einen Weg, um gröfsere Mengen von einer Substanz mit Wasser über 100° zu erhitzen. Es ist hierbei, so lange sich kein Gas entwickelt, keine Explosion zu befürchten, weil die Gefäfse (die man zweckmäfsig in einen Kasten zwischen Stroh legt) auswendig demselben Druck ausgesetzt sind, wie im Innern. Die Oberfläche des Glases zeigt sich stark angegriffen, aber nicht rauh, sondern polirt gefurcht. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIII, 200; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 987.

Harnsäure. säure (15 Grm.) in dickwandigen, zu 4/5 mit Wasser gefüllten Flaschen mit eingeriebenem Stöpsel in dem von Frankland (1) beschriebenen Dampfcylinder 3 Tage lang einer Temperatur von 160 bis 190° aus, unter Erneuerung des Wassers nach je 12 Stunden, wobei sich die Säure fast völlig (bis auf 1 Grm.) löste. Das citrongelbe Filtrat setzte beim Verdunsten eine gelbe flockige gelatinöse Substanz ab, welche ihrem Verhalten und der Analyse zufolge Mykomelinsäure ist. Die bei 120° getrocknete Substanz entspricht der Formel $C_8H_4N_4O_4$, HO, die bei 100° getrocknete enthält 1 Aeq. Wasser mehr. Hlasiwetz macht darauf aufmerksam, dafs die Mykomelinsäure in ihrem Aussehen und ganzen Verhalten den gewöhnlich als amorphe Harnsäure bezeichneten Harnsedimenten sehr ähnlich sei.

Derivate der Harnsäure. Alloxantin. Alloxantin, in derselben Weise wie Harnsäure mit Wasser einer Temperatur von 180 bis 190° ausgesetzt, zerfällt nach Buckeisen, wie Hlasiwetz mittheilt, unter langsamer Gasentwickelung in oxals. Ammoniak, nach der Gleichung: $C_{16}H_{10}N_4O_{20} + 4\,HO = C_4(N_2H_8)O_8 + 2\,NH_3 + 2\,C_2O_4 + 4\,C_2O_3$ (2).

Alloxan. Das Alloxan verhält sich, nach Dessaignes (3), gegen Quecksilbersalze wie Harnstoff oder Allantoïn. Es fällt nicht den Sublimat, wohl aber salpeters. Quecksilberoxyd. Es verbindet sich auch, wie der Harnstoff, direct mit Quecksilberoxyd. Fügt man einer auf etwa 60° erwärmten Alloxanlösung nach und nach gefälltes Quecksilberoxyd zu, so verschwindet es beim Schütteln und die klar abgegossene Flüssigkeit setzt nach 24 Stunden ein weifses, luftbeständiges, bei 100° wie im Vacuum gelb wer-

(1) Jahresber. f. 1855, 828 (Ann. Ch. Pharm. XCV, 28). — (2) Hlasiwetz theilt ferner vorläufig mit, dafs zusammengesetzte Aether mit Wasser in hoher Temperatur und unter Druck sich spalten, wie durch Alkalien, zu Säure und Alkohol, und dafs Glucoside sich analog verhalten; Fibrin und Caseïn bilden dünnflüssige Lösungen, welche beim Abdampfen leimartige Rückstände hinterlassen. (Vgl. Jahresber. f. 1858, 508.) — (3) J. pharm. [3] XXXII, 39.

dendes Pulver ab, welches (bei 100° getrocknet) nach der Formel $C_8H_4N_2O_{10} + 2\,HO + 2\,HgO$ zusammengesetzt ist. An feuchter Luft wird die Verbindung unter Aufnahme von 6 Aeq. (13,5 pC.) Wasser wieder weifs. Derselbe Körper erzeugt sich beim Fällen einer schwach erwärmten Lösung von Alloxan mit salpeters. Quecksilberoxyd, bis der Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. In dem erkaltenden Filtrat entsteht ein körniger, selbst in der heifsen Flüssigkeit unlöslicher Niederschlag von obiger Zusammensetzung. Alloxantin verwandelt sich in Berührung mit Quecksilberoxyd in Alloxan, welches sich mit dem Oxyd verbindet. — Das Alloxan ist also, wie die neutralen Amide, eine schwache Säure; es ist aber nicht, wie der Harnstoff, mit Säuren oder Metallsalzen verbindbar. Eine Verbindung von Alloxan mit Quecksilberchlorid erzeugt sich weder direct noch durch Auflösen des Alloxan-Quecksilberoxyds in Salzsäure. Verdunstet man eine Lösung von Alloxan in Salzsäure unter einer Glocke neben Kalk, so bilden sich undeutliche Krystalle eines salzsäurefreien, sehr sauer schmeckenden Körpers, dessen Reactionen denen der Alloxansäure ähnlich sind.

Alloxan.

Alloxan, in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl erhitzt, zerfällt, wie Hlasiwetz (1) mittheilt, nach einem Versuche von Buckeisen, ähnlich wie durch Säuren, zu Alloxantin und saurem oxals. Ammoniak.

Parabansäure.

H. Hlasiwetz (2) hat, von der von Gerhardt ausgesprochenen Idee ausgehend, dafs Cholestrophan eine durch Methyl substituirte Parabansäure sei, diese Säure der Einwirkung von Jodäthyl unterworfen. Es bildet sich hierbei keine substituirte Modification der Parabansäure, sondern ein anderer, in Nachfolgendem beschriebener Körper. Farbloses Jodäthyl wirkt auf die darin unlösliche Parabansäure nur wenig ein; erhitzt man aber 1 Th. Säure mit 3 bis 4 Th. braunem Jodäthyl und 2 Th. Alkohol (von

(1) In der S. 363 angef. Abhandl. — (2) In derselben Abhandlung.

Parabansäure.

90 pC.) in einer Röhre 6 bis 7 Tage lang im Wasserbad, so scheidet die erkaltende Flüssigkeit keine blätterigen Krystalle von unzersetzter Parabansäure mehr ab. Die von einer kleinen Menge körniger Krystalle, welche sich in der Regel bilden, abgegossene braune Flüssigkeit liefert, nach dem Abdestilliren des Jodäthyls, durch Verdunsten braune oder bronzefarbige blätterige Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren prismatisch, prächtig grün, an den Kanten braun sind; die oben erwähnten körnigen Krystalle sind das übersaure oxals. Ammoniaksalz Graham's; die Mutterlauge enthält noch Oxalsäure. Die grünen Krystalle entsprechen der Formel $C_{18}H_{16}NO_{10}J_2$ oder wahrscheinlicher $C_{18}H_{17}NO_{10}J_2$. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Wasser. Beim Erhitzen schmelzen sie unter Entwickelung von Jod und die farblos und sauer gewordene Masse enthält dann Jodammonium und Oxalsäure. Beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht, unter Entwickelung von Ammoniak, eine farblose Lösung; weingeistiges Ammoniak zersetzt die Verbindung unter Ausscheidung von Oxamid und Bildung von Jodammonium, welches beim Verdunsten aus der Flüssigkeit krystallisirt. Hlasiwetz drückt diese Zersetzung durch die Gleichung: $2\,(C_{18}H_{17}NO_{10}J_2) + 6\,NH_4O = 3\,C_4H_4N_2O_4 + 6\,C_4H_6O_2 + 2\,NH_4J + 2\,HO$ aus. Mit Salpetersäure werden die grünen Krystalle graphitähnlich; beim Erwärmen tritt heftige Reaction ein, unter Bildung von Oxalsäure. Aehnlich wirkt Salzsäure. Schüttelt man eine Auflösung der grünen Krystalle in starkem Alkohol mit Quecksilber, bis die braune Lösung strohgelb geworden ist, so erhält man durch Verdunsten der letzteren unter der Luftpumpe Krystalle von (durch Wasser zersetzbarem) Jodquecksilberammonium; die saure Mutterlauge enthält Oxalsäure. Unter denselben Umständen liefert eine Lösung der grünen Krystalle in einem Gemisch von 3 Th. Wasser und 1 Th. Alkohol, unter Abscheidung von Jodquecksilber, eine farblose, sauer reagirende Flüssigkeit, welche beim

Verdunsten Krystalle von Jodammonium und von saurem oxals. Ammoniak absetzt. Auch metallisches Silber entfärbt die weingeistige Lösung der grünen Verbindung unter Bildung von Jodammonium, ebenso gefälltes Quecksilberoxyd unter Bildung von Jodquecksilber und Entwickelung eines nicht brennbaren und von Kali nicht absorbirbaren Gases. — Hlasiwetz vermuthet, der fragliche Körper sei ein mit Oxalsäure gepaartes substituirtes Jodammonium, etwa von der Formel : $\left.\begin{matrix} C_2O_2(C_4H_5)_2N,\ J \\ C_4H_5,\ J \end{matrix}\right\}$ $+ C_4H_2O_8 = C_{18}H_{17}NO_{10}J_2$, dessen Bildung aus der Parabansäure, $\left.\begin{matrix} C_4O_4,\ C_2N,\ HN,\ O \\ H,\ O \end{matrix}\right\}$, nichts Unwahrscheinliches habe.

Parabansäure.

Hippursäure.

V. Dessaignes (1), welchem man die künstliche Bildung der Hippursäure aus Glycocoll-Zinkoxyd und Chlorbenzoyl verdankt, hat diese Säure auch direct durch Erhitzen gleicher Aequivalente von Benzoësäure und Glycocoll in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhalten. Die Einwirkung beginnt erst bei 160°; nach 12stündigem Erhitzen hinterläfst der Röhreninhalt beim Behandeln mit heifsem Wasser ein leichtes weifses, geschmackloses, in Kali theilweise lösliches Pulver, welches nicht weiter untersucht ist; aus der Auflösung krystallisirt etwa $^3/_4$ der angewendeten Benzoësäure und die Mutterlauge setzt beim freiwilligen Verdunsten neben Benzoësäure Hippursäure ab. Die von Horsford mit Glycocoll und schmelzendem Aetzkali beobachtete rothe Färbung tritt, nach Dessaignes, auch mit Hippursäure in dem Fall auf, wenn das nicht mehr Wasser, als dem ersten Hydrat entsprechend, enthaltende Kalihydrat nur wenig unter seinen Schmelzpunkt erhitzt ist. — Zur leichten Darstellung der Hippursäure empfiehlt Dessaignes, den hinreichend verdampften Harn nach 24 stündigem Stehen zu decantiren und kalt mit Salzsäure

(1) J. pharm. [3] XXXII, 44.

Hippursäure. zu fällen. Die so erhaltene krystallinische Masse läfst man auf einem Trichter vollkommen abtropfen und wascht sie alsdann rasch, bis sie nur noch eine schwach röthliche Farbe hat. Die Säure ist dann nach einmaligem Umkrystallisiren mit etwas Thierkohle rein.

E. Jacquemin und Schlagdenhauffen (1) haben das hippurs. Methyl und das Hippuramid dargestellt. Das hippurs. Methyl, $C_{18}H_8(C_2H_3)NO_6$, entsteht beim Einleiten von salzs. Gas in eine auf 50 bis 60 erhitzte Lösung der Säure in Holzgeist. Die resultirende syrupartige Flüssigkeit wird zuerst mit kohlens. Natron gewaschen und dann mit Aether behandelt, aus welchem die Verbindung durch Verdunstung krystallisirt. Das hippurs. Methyl bildet weifse, durchsichtige Nadeln, löslich in 120 Th. kaltem und in 60 Th. Wasser von 30°. In kochendem Wasser schmilzt es vor der Auflösung. In Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen löslich. Es schmilzt bei 60°, und zersetzt sich bei 250° unter Entwickelung von Ammoniak und Benzonitril. Mit rauchender Salpetersäure entwickelt es ein brennbares, verpuffendes Gas, welches wahrscheinlich salpeters. Methyl enthält. Alkalien zersetzen es unter Bildung von Hippursäure und Holzgeist; Ammoniak erzeugt damit beim längeren Stehen der alkoholischen Lösung das *Hippuramid* $C_{18}H_{10}N_2O_4$, welches sich beim Verdampfen abscheidet; es ist wenig löslich in Aether, löslich in 100 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 80 Th. Holzgeist und in 60 Th. Alkohol; von Alkalien wird es erst in der Siedehitze zu Ammoniak und Hippursäure zerlegt.

---

(1) Compt. rend. XLV, 1011; Instit. 1857, 427 u. 1858, 155; J. pharm. [3] XXXIII, 259; Chem. Centr. 1858, 188.

Organische Basen. Thialdin.

Durch Einwirkung von (mit dem gleichen Vol. Aether gemischtem) Jodmethyl auf Thialdin entsteht, nach A. W. Hofmann (1), eine feste Krystallmasse von Methylthialdinjodür, $C_{14}H_{16}NS_4J$, unter einfacher Aufnahme des Jodmethyls. Die durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren, unter Vermeidung der Siedehitze, gereinigte Verbindung verhält sich dem Tetramethylammoniumjodür ähnlich; sie ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser, aber daraus unverändert fällbar durch kalte Kalilauge; von siedender Kalilauge wird sie völlig unter Bildung einer braunen harzartigen, nach Aldehyd riechenden Materie zersetzt, welche auch bei stärkerem Erhitzen von Jodmethyl mit Thialdin erhalten wird. Die wässerige, sauer reagirende Lösung des Jodmethylthialdins wird, mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, unter Bildung von Jodsilber alkalisch, aber bald tritt völlige Zersetzung ein, indem neben Schwefelsilber und Ammoniak ein nach Aldehyd riechender Körper entsteht. Mit salpeters. Silberoxyd liefert die verdünnte Lösung der Jodverbindung zuerst Jodsilber, dann Schwefelsilber, meist begleitet von Metall, welches durch freigewordenen Aldehyd als Spiegel reducirt wird. A. W. Hofmann betrachtet das Thialdin hiernach als eine Nitrilbase, N, $C_{12}H_{18}S_4$, in welcher der Atomcomplex $C_{12}H_{18}S_4$ 3 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks vertritt. Bei Behandlung des Jodmethylthialdins mit Silberoxyd bildet sich unter den oben angegebenen Erscheinungen neben Aldehyd, welcher durch Oxydation theilweise in Essigsäure übergeht, auch Tetramethylammoniumoxydhydrat, nach der Gleichung :

$$4(C_{14}H_{16}NS_4J) + 20\,AgO + 2\,HO = 4\,AgJ + 16\,AgS + 12\,C_4H_4O_2 + 3\,NH_3 + C_8H_{13}NO_2.$$

Die Anwesenheit des Tetramethylammoniumoxydhydrats wurde durch Ausfällung der silberfreien Flüssigkeit mit

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 93; Chem. Soc. Qu. J. X, 193; im Ausz. Chem. Gaz. 1857, 298; Phil. Mag. [4] XV, 140; J. pr. Chem. LXXII, 270; Chem. Centr. 1857, 941.

Thialdin. Goldchlorid (welches das Ammoniak nicht fällt) nachgewiesen. Die gefällte Goldverbindung entsprach der Formel $C_8H_{12}NCl, AuCl_3$. — A. W. Hofmann hat ferner nachgewiesen, dafs bei der Entschwefelung des Thialdins mit Silberoxyd aller Stickstoff des Thialdins in Ammoniak übergeht; gleichzeitig entsteht Essigsäure. Leucin, dessen Bildung auf diesem Wege angegeben worden ist (1), entsteht hierbei nicht. Bezüglich der von Wagner (2) mit Amylamin und Schwefelkohlenstoff erhaltenen und von ihm vermuthungsweise für Thialdin gehaltenen Verbindung führt A. W. Hofmann an, dafs sie mit Thialdin nicht identisch sei.

Phosphorbasen. A. Cahours und A. W. Hofmann (3) haben, wie schon in früheren Berichten erwähnt (4), die Untersuchung der merkwürdigen Phosphorbasen wieder aufgenommen, deren Existenz durch P. Thenard (5) nachgewiesen wurde. P. Thenard erhielt diese Verbindungen durch Einwirkung von Chlormethyl auf Phosphorcalcium. Cahours und Hofmann versuchten die Darstellung auf einem analogen Wege durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphornatrium (durch directe Vereinigung der Elemente erhalten). Es entstehen hierbei brennbare detonirende Verbindungen von verwickelter Zusammensetzung, worunter eine dem Kakodyl entsprechende Flüssigkeit von der wahrscheinlichen Formel Me_2P ($Me = C_2H_3$), eine zweite dem Trimethylamin entsprechende Me_3P und eine schön krystallisirte feste Substanz Me_4PJ, welche dem Tetramethylammoniumjodür correspondirt. In der Einwirkung des Phosphorchlorürs, PCl_3, auf Zinkäthyl und Zinkmethyl haben Cahours und Hofmann einen Weg gefunden,

(1) Jahresber. f. 1854, 496. — (2) J. pr. Chem. LXI, 505. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIV, 1; Ann. ch. phys. [3] LI, 5; Phil. Trans. f. 1857, 575; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 1; Chem. Gaz. 1857, 375. — (4) Jahresber. f. 1855, 537 u. f. 1856, 549. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 645.

Phosphorbasen.

diese Verbindungen leichter und reiner darzustellen. Diese Körper setzen sich in der That nach der Gleichung $PCl_3 + 3MeZn = 3ZnCl + Me_3P$ (oder für die Aethylverbindung : $PCl_3 + 3AeZn = 3ZnCl + Ae_3P$) um. Die Basen Me_3P und Ae_3P, Trimethylphosphin und Triäthylphosphin genannt, bleiben nach vollendeter Reaction mit dem Chlorzink verbunden. Durch Destillation erhält man sie als flüchtige Oele. Cahours und Hofmann haben vorzugsweise die der Aethylreihe angehörenden Verbindungen untersucht. Der zur Darstellung des Triäthylphosphins benutzte (im Original gezeichnete) Apparat ist folgender : Eine tubulirte Retorte mündet in eine Vorlage, die ihrerseits mit einem weiten Glasrohre verbunden ist, welches in einem Winkel von etwa 70^0 gebogen sich wie eine zweite Vorlage verhält. Diese Röhre, deren Knie mit einer dünnen Schichte von Phosphorchlorür gesperrt ist, steht mit einem grofsen Gefäfs in Verbindung, welches mit trockener Kohlensäure gespeist wird. Sobald die Kohlensäure alle Luft aus dem Reservoir, aus Knierohr, Vorlage und Retorte verdrängt hat, öffnet man eine Abzugsröhre des Reservoirs, die bis jetzt mit einer Caoutchouckappe verschlossen war, um der fortentwickelten Kohlensäure einen Ausweg aus dem Apparat zu gestatten. Der Tubulus der Retorte wird nunmehr mit der Kupferröhre verbunden, in welcher man das Zinkäthyl bereitet hat, und die Kupferröhre erhitzt, bis $^1/_3$ der Retorte mit der ätherischen Lösung von Zinkäthyl gefüllt ist. Alsdann befestigt man in denselben Tubulus einen kleinen Tropfapparat, im Wesentlichen aus einer tubulirten Glaskugel bestehend, deren Ansatzrohr durch einen Glashahn gesperrt werden kann. Der Tropfapparat ist mit Phosphorchlorür gefüllt. Die Reaction ist, auch bei langsamem Zuflufs des Phosphorchlorürs und bei guter Abkühlung der Retorte und Vorlage, so heftig, dafs stets fast aller Aether und ein Theil des Zinkäthyls in die Vorlage übergeht. Das Phosphorchlorür in der Knieröhre, welches jede Spur des Zinkäthyls

Phosphorbasen.

absorbirt, regulirt als flüssiges Ventil die Function des Apparats so vollkommen, dafs man die Operation, welche bei grofsen Mengen Stunden in Anspruch nimmt, wenn sie einmal begonnen hat, sich selbst überlassen kann. Sobald keine Wärmeentwickelung mehr stattfindet, ist die Reaction beendet. Man hat alsdann in der Retorte, in der Vorlage, in der Knieröhre und mitunter selbst in dem Kohlensäurereservoir zwei Schichten; ein schweres, blafs strohgelb gefärbtes dickflüssiges trübes Liquidum, auf welchem eine durchsichtige, farblose, bewegliche Flüssigkeit schwimmt. Erstere, eine Verbindung der Phosphorbase mit Chlorzink, wird nach dem Erkalten in der Regel fest, jedoch ohne krystallinische Structur zu zeigen; letztere, ein Gemisch von Aether mit überschüssigem Phosphorchlorür, wird abgegossen und dient bei einer neuen Bereitung. Zur Abscheidung der Phosphorbase wirft man auf den festen, in der Retorte befindlichen Harzkuchen festes Kalihydrat und läfst dann durch den Tropfapparat langsam Wasser zufliefsen. Die Wärmeentwickelung ist hinreichend, die allmälig frei werdende Base mit den Wasserdämpfen überzutreiben. Die auf dem Wasser schwimmende Base wird nunmehr abgehoben, über festes Kalihydrat gestellt und im trockenen Wasserstoffstrom rectificirt. Sie ist *Triäthylphosphin*, $C_{12}H_{15}P = (C_4H_5)_3P$, und bildet eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit. Ihr spec. Gew. ist bei $15^0,5 = 0,812$. Sie ist vollkommen unlöslich in Wasser, löslich in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether, von durchdringendem, fast betäubendem, in verdünntem Zustande hyacinthenähnlichem Geruch (1). Der Siedepunkt des Triäthylphosphins ist $127^0,5$ bei $0^m,744$ B. Die Destillation mufs in trockenem Wasserstoff vorgenommen werden, da die Base, besonders in höherer Temperatur, mit grofser Begierde

(1) Hyacinthen, mit Wasser destillirt, lieferten indessen, wie sich Hofmann überzeugte, kein Triäthylphosphin.

Phosphorbasen.

Sauerstoff anzieht. Man kann die Flüssigkeit nicht aus einem Gefäfs ins andere giefsen, ohne dafs sie sich erwärmt. Das hierbei gebildete Oxydationsproduct tritt deutlicher zu Ende der Destillation der Base im Retortenhals in glänzenden Krystallen auf, welche an der Luft sogleich zu einem schweren Liquidum zerfliefsen. Mit Sauerstoff in Berührung bildet das Triäthylphosphin weifse Dämpfe und die Flüssigkeit erhitzt sich nicht selten bis zur Entzündung. Steckt man einen mit der Base getränkten Papierstreifen in eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre und taucht dieselbe in warmes Wasser, so erfolgt nach einigen Augenblicken eine heftige Explosion. In einen mit Chlorgas gefüllten Ballon gegossen entzündet sich jeder Tropfen unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von Salzsäure und Phosphorchlorid. Mit Brom und Jod bildet das Triäthylphosphin, wenn man die Einwirkung mäfsigt, krystallinische Verbindungen. In Cyangas erstarrt es zu braunem zähem Harze. Schwefel schmilzt und bewegt sich auf Triäthylphosphin, wie Natrium auf Wasser, indem er sich ganz auflöst; die klare Lösung erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In der Regel explodirt hierbei der Dampf der Base mit der Luft des Gefäfses. Selen verhält sich ähnlich, nur minder energisch. Das frisch bereitete Triäthylphosphin ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in Berührung mit Luft nimmt es mehr und mehr eine saure Reaction an. Mit Säuren verbindet es sich langsam zu sehr leicht löslichen und zerfliefslichen, meist krystallisirbaren Verbindungen. Mit concentrirten Säuren erhitzt es sich bis zur Entzündung. Das Platindoppelsalz, $C_{12}H_{15}P$, HCl, $PtCl_2$, ist krystallinisch, in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich, und mufs wegen seiner leichten Zersetzbarkeit im Exsiccator getrocknet werden (1). — Vermischt

(1) Die Platinbestimmung in einem solchen Doppelsalz gelingt, sofern sich beim Glühen für sich mit den Phosphordämpfen stets Platin verflüchtigt, am besten durch Glühen mit einem grofsen Ueberschufs an

Phosphorbasen.

man Triäthylphosphin mit Jodäthyl, so wallt die Flüssigkeit explosionsartig auf und erstarrt beim Erkalten zu weifser Krystallmasse. Mit einer ätherischen Lösung der Base bilden sich dieselben Krystalle, jedoch langsam. Die neue Verbindung, *Phosphäthyliumjodür*, $C_{16}H_{20}PJ = (C_4H_5)_4P, J$, ist äufserst löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung krystallisirt auf Zusatz von Kalilauge, in der die Verbindung wie die Jodüre des Tetramethyl- und Teträthylammoniums nur wenig löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung fällt das Salz auf Zusatz von Aether als weifses Krystallpulver nieder.

Silberoxyd entfernt das Jod aus dem Phosphäthyliumjodür schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig. Die stark alkalische, nur wenig Silber enthaltende Flüssigkeit ist geruchlos, schmeckt bitter, an Phosphor erinnernd und trocknet über Schwefelsäure, meist unter Ausscheidung von metallischem Silber, zu einer krystallinischen, sehr zerfliefslichen Masse von Phosphäthyliumoxydhydrat, $C_{16}H_{21}PO_2$, ein, welches sich wegen der Leichtigkeit, mit der es Kohlensäure anzieht, nicht zur Analyse eignet. Die Base verhält sich dem Teträthylammoniumoxydhydrat ähnlich. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet sie krystallisirbare, aber zerfliefsliche Salze, welche auch in Alkohol sehr leicht löslich, aber in Aether unlöslich sind. Das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{20}PCl, PtCl_2$, ist ein blafser orangegelber Niederschlag; das Golddoppelsalz, $C_{16}H_{20}PCl, AuCl_3$, krystallisirt aus heifsem Wasser in goldglänzenden Nadeln. In der Wärme erleidet das Phosphäthyliumoxyd eine andere Zersetzung als das Teträthylammoniumoxyd, welches bekanntlich in Triäthylamin, ölbildendes Gas und Wasser zerfällt. Das frisch bereitete Phosph-

kohlens. Natron im Porcellantiegel, wobei indessen zur Trennung der Kieselsäure vom Platin der in Wasser unlösliche Theil in Königswasser gelöst und die verdampfte Lösung wieder in Säure aufgenommen werden mufs.

Phosphorbasen.

äthyliumoxyd entwickelt bei der Destillation ein brennbares, phosphorfreies Gas, welches von Bromwasser nicht absorbirt wird, also kein Aethylen ist. Nach beendigter Gasentwickelung steigt die Temperatur und es destillirt bei etwa 240° ein dickflüssiges Liquidum, welches in der Regel im Halse der Retorte krystallinisch erstarrt. Dieser Körper ist äufserst zerfliefslich, in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse löslich, mit Säuren verbindbar und in allen Eigenschaften identisch mit dem aus Triäthylphosphin durch Oxydation entstehenden. Die wässerige Lösung beider scheidet auf Zusatz von Kali Oeltropfen aus, welche bei mehr Wasser wieder verschwinden; Quecksilberoxyd oder Silberoxyd mit Triäthylphosphin erhitzt liefert, unter Abscheidung von Metall, denselben Körper, aus dem durch Erwärmen mit Natrium wieder Triäthylphosphin entwickelt wird. Die Schwierigkeit der Reindarstellung verhinderte die Analyse dieses Oxydationsproducts. Gestützt auf das unten besprochene Verhalten des Triäthylphosphins gegen Schwefel glauben Cahours und Hofmann, dafs die fragliche Verbindung Triäthylphosphinoxyd, $C_{12}H_{15}PO_2 = Ae_3PO_2$, sei, von welchem sich Analoga in der Antimon- und Arsenreihe finden. Von der Annahme ausgehend, dafs das beim Erhitzen von Phosphäthyliumoxyd entwickelte Gas Aethylwasserstoff, C_4H_5, H, sei, mit dem es alle Eigenschaften theilt, geben Cahours und Hofmann für die Zersetzung desselben die Gleichung :

$$\underset{\text{Phosphäthyliumoxydhydrat}}{Ae_4PO, HO} = \underset{\text{Triäthylphosphinoxyd}}{Ae_3PO_2} + \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{AeH}$$

Hat das Phosphäthyliumoxydhydrat durch Stehen an der Luft Kohlensäure angezogen, so erhält man bei der Destillation weder Aethylwasserstoff noch Triäthylphosphinoxyd, sondern Triäthylphosphin neben einem phosphorfreien flüssigen Product, welches durch Lösen in Aether und Zusatz von Schwefel, welcher die Phosphorbase fixirt, getrennt werden kann. Dieser Körper ist wahrscheinlich

Phosphorbasen.

kohlens. Aethyl, welches sich nach der Gleichung $Ae_4PCO_3 = Ae_3P + AeCO_3$ bildet. — Durch Behandlung von Triäthylphosphinoxyd mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösungen im Exsiccator erhält man Krystallmassen, welche bei 100° schmelzen.

Triäthylphosphinsulfid, $C_{12}H_{15}PS_2 = Ae_3PS_2$, entsteht, wie schon oben erwähnt, durch Vereinigung der Base mit Schwefel; es bildet sich auch durch Destillation der Base mit Zinnober, der hierbei in Quecksilbersulfür und Metall übergeht, aber nicht bei Behandlung des Oxyds mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Der beste Weg zur Darstellung dieses Körpers ist folgender : Man trägt in eine verdünnte Lösung von Triäthylphosphin in Aether allmälig Schwefelblumen ein, bis Schwefel ungelöst bleibt, verdampft die Lösung und behandelt den Rückstand mit siedendem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in blendend weifsen, oft 5 bis 6 Zoll langen Krystallen aus, die als Aggregat dünner vertical stehender Nadeln die Flüssigkeit durchziehen. Die Schwefelverbindung ist, wie das Oxyd, in alkalischem Wasser weniger löslich als in reinem; aus der siedend gesättigten wässerigen Lösung scheidet Kali sogleich Oeltropfen ab, welche zu sphärisch gruppirten Krystallen erstarren. In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löst sie sich sehr leicht, aus letzterem nur unvollkommen krystallisirbar. Der Schmelzpunkt des Triäthylphosphinsulfids liegt bei 94°; es erstarrt bei 88°; über den Siedepunkt des Wassers erhitzt verflüchtigt es sich unter Ausstofsung weifser Dämpfe und Verbreitung eines eigenthümlichen unangenehmen schwefelartigen Geruchs, welcher bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig bemerkbar ist. Mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser zum Sieden erhitzt schmilzt es zu einem klaren Oel und verflüchtigt sich reichlich mit den Wasserdämpfen. Die Lösung des Triäthylphosphinsulfids hat keine Reaction auf Pflanzenfarben, doch löst es sich leichter in Salzsäure, als in Wasser, und die Lösung giebt mit Platinchlorid einen

gelben, leicht zersetzbaren Niederschlag. Auch in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure ist es löslich; concentrirte zerstört es, rauchende unter Verpuffung. Die alkoholische, nicht die wässerige Lösung wird von Quecksilberoxyd, essigs. Bleioxyd oder salpeters. Silberoxyd unter Bildung von Schwefelmetall sogleich zersetzt, und das Filtrat enthält entweder Triäthylphosphinoxyd, oder das essigs. oder salpeters. Salz. Natrium scheidet aus der Verbindung unter Bildung von Schwefelnatrium die Phosphorbase aus. — Das in gleicher Weise zu erhaltende *Triäthylphosphinselenid*, $C_{12}H_{15}PS_2$, krystallisirt aus Wasser mit derselben Leichtigkeit, wie die Schwefelverbindung, allein die Lösung erleidet an der Luft eine partielle Zersetzung; selbst die trockenen Krystalle röthen sich. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 112°. — *Phosphomethyltriäthyliumjodür*, $C_{14}H_{18}PJ = (Me, Ae_3)PJ$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Triäthylphosphin in ätherischer Lösung und gleicht in jeder Beziehung der Aethylverbindung. Mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalische Lösung von Phosphomethyltriäthyliumoxyd, dessen salzs. Salz mit Platinchlorid ein in Octaëdern krystallisirbares Doppelsalz, $C_{14}H_{18}PCl, PtCl_2$, bildet. — *Phosphamyltriäthyliumjodür*, $C_{22}H_{26}PJ = (Ae_3Ayl)PJ$, setzt sich aus einer ätherischen Lösung von Jodamyl und der Phosphorbase in schönen Krystallen ab, welche durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether rein werden. Mit Silberoxyd bildet sich das Phosphamyltriäthyliumoxyd und aus dem salzs. Salz das Platindoppelsalz, $C_{22}H_{26}PCl, PtCl_2$, welches in Prismen mit gerader Endfläche krystallisirt. — Erhitzt man Phosphamyltriäthyliumoxyd, so entwickelt sich eine kleine Menge brennbaren Gases und gleichzeitig bildet sich eine bei 280° siedende Flüssigkeit, welche Cahours und Hofmann wegen des höheren Siedepunkts und des Verhaltens der correspondirenden Stickstoffbase als Diäthylamylphosphinoxyd, nach der Gleichung:

$$(Ae_3Ayl)PO, HO = Ae_2AylPO_2 + AeH$$

betrachten.

Phosphorbasen.

Trimethylphosphin, C_6H_9P = Me_3P, wird in derselben Weise wie die Aethylbase erhalten. Die Einwirkung des Zinkmethyls auf Phosphorchlorür ist äufserst heftig und mufs defshalb die Mischung nur sehr langsam geschehen. Das Abdestilliren der Base aus der Zinkverbindung geschieht in einem langsamen Wasserstoffstrom und unter Abkühlung mit Eis. Das Trimethylphosphin ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von unerträglichem Geruch. Es ist unlöslich in Wasser und schwimmt auf demselben. Der Siedepunkt liegt zwischen 40 und 42°. Es zieht den Sauerstoff noch begieriger als die Aethylbase an, raucht an der Luft und entzündet sich leicht. Bei der Destillation selbst frisch bereiteter Base bekleidet sich der Retortenhals gegen Ende der Operation mit einem Netz zerfliefslicher Krystalle von Trimethylphosphinoxyd. Gegen Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Selen, endlich gegen Säuren verhält sich das Trimethylphosphin wie die Aethylbase. Das Platindoppelsalz, C_6H_9P, HCl, $PtCl_2$, ist ein orangegelber, undeutlich krystallisirter, bei 100° sich zersetzender Niederschlag. — *Phosphomethyliumjodür*, $C_8H_{12}PJ$ = Me_4PJ, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine ätherische Lösung von Trimethylphosphin als weifse, aus Alkohol leicht umkrystallisirbare Krystallmasse. An der Luft röthet es sich langsam. Mit Silberoxyd entsteht eine ätzende Lösung des Phosphomethyliumoxyds, dessen Platindoppelsalz, $C_8H_{12}PCl$, $PtCl_2$, in Alkohol und Aether unlöslich ist und aus heifsem Wasser in Octaëdern krystallisirt. Das Golddoppelsalz ist $C_8H_{12}PCl$, $AuCl_3$. — Bei der Destillation zerfällt das Phosphomethyliumoxydhydrat in das (auch durch directe Sauerstoffaufnahme aus der Base entstehende) Trimethylphosphinoxyd Me_3PO_2 und in Sumpfgas. — *Trimethylphosphin-Sulfid* und *-Selenid*, $C_6H_9PS_2$ und $C_6H_9PSe_2$, sind löslicher und flüchtiger als die entsprechenden Aethylverbindungen. Die Schwefelverbindung krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in vierseitigen Prismen, welche bei 105° schmel-

zen. Die bei 84° schmelzende Selenverbindung krystallisirt wie die Aethylverbindung und schwärzt sich an der Luft unter Abscheidung von Selen. — *Phosphäthyltrimethyliumjodür*, $C_{10}H_{14}PJ = (Me_3Ae)PJ$, entsteht rasch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die ätherische Lösung der Methylbase und schiefst aus Alkohol in schönen Krystallen an. Das Platindoppelsalz, $C_{10}H_{14}PCl, PtCl_2$, krystallisirt aus Wasser in wohlausgebildeten Octaëdern. — *Phosphamyltrimethyliumjodür*, $C_{16}H_{20}PJ = (Me_3Ayl)PJ$, entsteht nur langsam in ätherischer Lösung, ist aufserordentlich leicht in Wasser löslich und nur schwierig aus Alkohol in Nadeln krystallisirbar. Das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{20}PCl, PtCl_2$, krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, tief orangegelben, sphärisch gruppirten Nadeln.

Phosphorbasen.

Cahours und Hofmann heben die Analogieen noch hervor, die sich bei Vergleichung der von ihnen untersuchten Körper mit den entsprechenden Verbindungen der Stickstoff-, Arsen- und Antimon-Reihe nicht verkennen lassen. Insbesondere in dem Ammoniumtypus scheinen Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon absolut dieselbe Rolle zu spielen; die Oxyde dieser organischen Metalle sind unter sich so gleichartig und dem Kali und Natron so ähnlich, dafs nur durch das Verhalten der Oxydhydrate in höherer Temperatur die Abkömmlinge des Stickstoffs von den entsprechenden Verbindungen in der Phosphor-, Arsen- und Antimon-Reihe unterschieden werden können. Andererseits tritt der electropositive Character der dem Ammoniaktypus angehörenden Verbindungen von dem Stickstoff aus gegen das Antimon hin mehr hervor, sofern dem Trimethylamin und Triäthylamin die Fähigkeit abgeht, sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Schwefel zu verbinden, welche den entsprechenden Gliedern der Phosphor-, Arsen- und Antimonreihe in so hohem Grade eigen ist. In nachstehender Zusammenstellung darstellbarer Aethylverbindungen verschiedener Reihen ($Ae = C_4H_5$) :

Phosphorbasen.

Stickstoffreihe	Phosphorreihe		Arsenreihe	Antimonreihe
Ae_3N, HCl	Ae_3P, HCl	Ae_3PO_2	Ae_3AsO_2	Ae_3SbO_2
Ae_3N, HSO_4	Ae_3P, HSO_4	Ae_3PCl_2	Ae_3AsCl_2	Ae_3SbCl_2
Ae_3N, HNO_6	Ae_3P, HNO_6	Ae_3PS_2	Ae_3AsS_2	Ae_3SbS_2

gehören die Verbindungen der Stickstoffreihe offenbar dem Ammoniumtypus an; sie fehlen in der Arsen- und Antimonreihe, während Triäthylarsin und Triäthylstibin direct mit Sauerstoff, Chlor und Schwefel Verbindungen bilden. In der Phosphorreihe, welche in dieser Beziehung zwischen der Stickstoff- und Arsenreihe, mit Hinneigung zu letzterer, steht, sind beide Klassen repräsentirt, sofern das Triäthylphosphin sowohl die Analoga der Triäthylaminsalze, als auch die Körper bildet, welche sich in der Arsen- und Antimonreihe finden. Auch in anderen Richtungen, wie z. B. in der mehrbasischen Natur der Säuren, steht der Phosphor dem Arsen und Antimon näher, als dem einbasische Säuren bildenden Stickstoff. Die Aequivalente des Phosphors (31), des Arsens (75), des Antimons (120) differiren nahe um dieselbe Zahl (44 bis 45); das Aequivalent des Stickstoffs zeigt diese Beziehung nicht. Von den Wasserstoffverbindungen H_3N, H_3P, H_3As, H_3Sb, ist das Ammoniak eine starke Base, der Phosphorwasserstoff nur mit Brom- und Jodwasserstoff verbindbar, in dem Arsen- und Antimonwasserstoff ist die Verbindungsfähigkeit mit Säuren erloschen. Die in den Endgliedern mehr hervortretenden Unterschiede in den Eigenschaften werden minder scharf in den methylirten und äthylirten Abkömmlingen, in welchen der chemische Character im Allgemeinen aufserordentlich potenzirt ist.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von A. W. Hofmann (1) bilden sich durch Einwirkung von Arsen- und Antimonchlorür auf Zinkäthyl Triäthylarsin und Triäthylstibin leicht und in grofser Menge. Mit einer alkoholischen

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 357; J. pr. Chem. LXXIII, 62; Chem. Centr. 1857, 947; Chem. Gaz. 1857, 333; Phil. Mag. [4] XV, 147.

Lösung von Platin- oder Goldchlorid bilden diese Basen wie auch das Triäthylphosphin eine Reihe schön krystallisirter Verbindungen, deren Namen und Formeln folgende sind :

Phosphorbasen.

Platophosphäthyliumchlorid	$PtAe_3P$, Cl
Platarsäthyliumchlorid	$PtAe_3As$, Cl
Platostibäthyliumchlorid	$PtAe_3Sb$, Cl
Aurophosphäthyliumchlorid	$AuAe_3P$, Cl
Auroarsäthyliumchlorid	$AuAe_3As$, Cl
Aurostibäthyliumchlorid	$AuAe_3Sb$, Cl

Diese Verbindungen entsprechen dem Platammoniumchlorid, PtH_3N, Cl.

Dimethylamin.

T. Petersen (1) hat nachgewiesen, dafs die als Zersetzungsproduct von saurem schwefligs. Aldehyd-Ammoniak durch Kalk von Göfsmann (2) erhaltene Base nicht Aethylamin, sondern Dimethylamin ist. Auch beim Erhitzen von saurem schwefligs. Aldehyd-Ammoniak auf 150 bis 160° in einer zugeschmolzenen Röhre entsteht unter Schwefelabscheidung neben etwas Essigsäure und Schwefelsäure Dimethylamin, welches sich beim Erwärmen der braunen Masse mit Aetzkali entwickelt. Erwärmt man eine wässerige Lösung der Aldehydverbindung einige Zeit und unterwirft sie dann der Destillation, so geht anfangs eine ammoniakalische Flüssigkeit über, dann scheidet sich Schwefel ab, und zwischen 125 und 150° gehen neben Schwefelammonium, schwefels. und essigs. Ammoniak ölartige, nach Knoblauch riechende Tropfen von Zweifach-Schwefeläthyl, $C_4H_5S_2$, über, dessen Menge sich vermehrt, wenn man den eingetrockneten Retorteninhalt wieder mit etwas Wasser stärker erhitzt. Nach dem Schwefeläthyl entwickelt sich Dimethylamin, begleitet von Kohlensäure. Der Retorteninhalt enthält neben schwefels. Dimethylamin Ammoniaksalze. Das Dimethylamin ist brennbar, stark

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 317; J. pr. Chem. LXXI, 490; Chem. Centr. 1857, 202. — (2) Jahresber. f. 1854, 479.

Dimethylamin.

ammoniakalisch riechend, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und zwischen —10 bis 15° siedend. Das salzs. Salz bildet hygroscopische, blätterig krystallinische, leicht schmelzbare Massen. Das Platindoppelsalz ist gelb, schwer löslich in Wasser, noch weniger löslich in Alkohol und Aether. Von Jodäthyl wird das trockene gasförmige Dimethylamin lebhaft absorbirt. Erhitzt man die damit gesättigte Verbindung in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 100°, so bilden sich tafelförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle von Dimethyldiäthylammoniumjodür, N, $(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2$, J. Erwärmt man diese Verbindung in wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd und neutralisirt die vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure, so erhält man nach dem Zusatz von Platinchlorid durch Verdampfen säulen- und tafelförmige Krystalle eines Platindoppelsalzes, dessen Analyse der Formel $C_{12}H_{16}NCl$, $PtCl_2$ entspricht.

Trimethylamin.

Das Kalbsblut entwickelt, nach V. Dessaignes (1), 12 Stunden nachdem es dem Thier entnommen ist und ohne dafs eine weitere Zersetzung ersichtlich wäre, beim Schütteln mit überschüssiger Kalkmilch den entschiedenen Krebsgeruch, welcher für das verdünnte Trimethylamin characteristisch ist. Dessaignes coagulirte 12 Liter des mit Salzsäure angesäuerten Blutes durch Erwärmen im Wasserbade, prefste das Coagulum ab, destillirte die Flüssigkeit mit Kalk und verdampfte das in etwas verdünnter Salzsäure aufgefangene Destillat zur Trockne. Der Rückstand hinterliefs, mit absolutem Alkohol behandelt, Salmiak und die Lösung gab beim Verdunsten eine sehr geringe Menge eines zerfliefslichen Salzes, welches mit Kali starken Häringsgeruch entwickelte und mit Platinchlorid drei verschiedene Krystallisationen bildete. Die weniger lösliche war Platinsalmiak, die dann in gelben Blättchen anschiefsende entwickelte mit Kali einen Geruch nach Schnupftabak,

(1) J. pharm. [3] XXXII, 43.

und die zuletzt in gröfseren rothen Krystallen sich abscheidende hält Dessaignes, der Form nach, für das Doppelsalz des Trimethylamins. Dessaignes überzeugte sich, dafs das Kalbsblut unmittelbar nach dem Austritt aus den Gefäfsen auf Zusatz von Kalk den Krebsgeruch nicht entwickelt, und schliefst hieraus, dafs in dem Blut, wie in dem Harn, ein sehr leicht zersetzbarer Körper vorhanden sei, der als eins seiner Spaltungsproducte Trimethylamin liefere.

Aethylamin.

Nach Versuchen von D. K. Tuttle (1) bildet sich etwas Aethylamin beim Erhitzen von cyans. Kali mit ätherschwefels. Kalk und Kalkhydrat. In gröfserer Menge entsteht diese Base beim Erhitzen einer Mischung von Harnstoff, Aetzkalk und ätherschwefels. Kalk. Man mengt zuerst den Harnstoff mit einem Ueberschufs von Aetzkalk, fügt dann das Fünffache von dem Gewicht des Harnstoffs an ätherschwefels. Kalk zu und erhitzt die Mischung in einer Retorte, deren Vorlage Salzsäure enthält. Durch Verdampfen des Inhalts der Vorlage zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit einer Mischung von Aether und Alkohol, zur Trennung vom Salmiak, erhält man ein zerfliefsliches Chlorid, welches mit einem Alkali Aethylamin entwickelt. Es ist erforderlich, die Salze im wohl getrockneten Zustande anzuwenden; ätherschwefels. Kalk lieferte eine reichlichere Ausbeute, als das entsprechende Kalisalz.

Triäthylamin.

Cyans. Aethyl zerfällt, wie Wurtz (2) gezeigt hat, bei Behandlung mit Kalihydrat unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Aethylamin und Kohlensäure. Substituirt man bei dieser Reaction dem Alkalihydrat Aethernatron, so erhält man, nach A. W. Hofmann (3), Triäthylamin. Man

(1) Ann. Ch. Pharm. CI, 288; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 128; Chem. Centr. 1857, 384. — (2) Jahresber. f. 1849, 392. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIII, 352; Chem. Soc. Qu. J. X, 208; im Ausz. Chem. Gaz. 1857, 296; Phil. Mag. [4] XV, 70; J. pr. Chem. LXXII, 269 u. 458; Chem. Centr. 1857, 957; Instit. 1858, 179.

digerirt zu diesem Zweck eine Mischung von cyans. Aethyl mit reinem Aethernatron (so weit thunlich mit Natrium gesättigtem absolutem Alkohol) einige Stunden in gelinder Wärme und destillirt alsdann. Die übergehende stark alkalische weingeisthaltige Flüssigkeit liefert mit Salzsäure zur Trockne verdampft einen Rückstand, aus welchem Kalilauge Triäthylamin als leichtes, auf der gesättigten wässerigen Lösung schwimmendes Oel abscheidet.

Teträthylammonium.

A. Brüning (1) erhielt beim Eindampfen einer Lösung von schwefels. Teträthylammoniumoxyd mit cyans. Kali und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol nicht, wie er erwartete, Teträthylharnstoff, sondern kohlens. Teträthylammoniumoxyd.

Erhitzt man, nach Sonnenschein (2), mit Wasser angeriebenen weifsen Präcipitat, HgCl, NH_2Hg, mit $1^1/_2$ Th. Jodäthyl mehrere Tage im Wasserbad, so bilden sich ohne Gasentwickelung goldgelbe Krystalle (a), umgeben von einer schweren, dunkelbraunen Flüssigkeit (b), über welcher eine fast farblose wässerige Lösung (c) schwimmt. Die wässerige Lösung (c) enthält Quecksilberchlorid, Salmiak und eine krystallisirbare Verbindung von Quecksilberchlorid und salzs. Aethylamin; die dunkelbraune Flüssigkeit (b) erstarrt nach dem Verjagen von überschüssigem Jodäthyl krystallinisch und aus der Auflösung in ätherhaltigem Alkohol schiefsen zuerst grofse gelbe Nadeln von Doppelverbindungen des Quecksilberjodids mit jodwasserstoffs. Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin an, aus der ölartigen Mutterlauge krystallisirt zuletzt Quecksilberjodid-Jodteträthylammonium. Die gelben Krystalle (a) gleichen, durch Waschen mit warmem absolutem Alkohol gereinigt, dem Musivgold; unter dem Mikroscop lassen sich Würfel mit

(1) Ann. Ch. Pharm. CIV, 200; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 182; Chem. Centr. 1858, 160. — (2) Ann. Ch. Pharm. CI, 20; Arch. Pharm. [2] XCI, 259; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 476; Chem. Centr. 1857, 273; Ann. ch. phys. [3] LI, 486; J. pharm. [3] XXXIII, 63.

Tetraäthylammonium.

Octaëder- und Dodecaëderflächen erkennen. Sie werden durch das Sonnenlicht unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt, sind in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, schmelzen bei 150° und werden bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Jodkalium und Jodteträthylammonium löst die Verbindung gröfstentheils unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Salpetersäure scheidet Quecksilberjodid ab; in der Auflösung in heifser Salzsäure bilden sich grüngelbe, seideglänzende Krystalle; Chlor und Brom scheiden bei längerer Einwirkung alles Jod ab, unter Bildung fettig glänzender, dem Naphtalin ähnlicher Krystalle. Mit frisch gefälltem Silberoxyd erwärmt entsteht Jodsilber und eine stark alkalische Flüssigkeit, welche nach Entfernung des überschüssigen Silbers mit Schwefelwasserstoff Teträthylammoniumoxydhydrat enthält, wie auch die Analyse des Platinsalzes nachwies. Verdampft man aber die durch Silberoxyd erhaltene alkalische Lösung unmittelbar, so scheiden sich schwarze krystallinische Schuppen einer Quecksilberverbindung ab; die mit Salzsäure neutralisirte Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle einer Doppelverbindung von Quecksilberchlorid mit Chlorteträthylammonium. Wie hieraus und aus dem Verhalten der gelben Krystalle (a) gegen Jodkalium, welches 1 Aeq. Quecksilber aus der Verbindung abscheidet, hervorgeht, bestehen dieselben aus einer Doppelverbindung von Quecksilberjodid mit Jodteträthylammonium, und einem Jodteträthylammonium, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Quecksilber ersetzt ist. Die aus der Analyse der gelben Krystalle hervorgehende Formel $C_{32}H_{39}N_2Hg_8J_9$ zerlegt Sonnenschein demgemäfs in den Ausdruck $(C_4H_5)_4N, J + (C_4H_5)_3, (C_4H_4Hg)N, J + 7\ HgJ$. Für die neue Quecksilberbase schlägt er den Namen Mercuroteträthylammonium vor, und für die Zersetzung des weifsen Präcipitats mit Jodäthyl giebt er die Gleichung:
$6\ (HgCl + NH_2Hg + 14\ C_4H_5J = [C_{16}H_{20}N, J + C_{16}(H_{19}Hg)N, J + 7\ HgJ] + (C_{12}H_{16}N, J + 2\ HgJ) + (C_8H_{12}N, J + HgJ) + (C_4H_8N, Cl + HgCl) + NH_4Cl + 3\ HCl$.

Cyanätholin.

Durch Einwirkung von Chlorcyan auf Aethernatron, $C_4H_5NaO_2$, entsteht, nach S. Cloëz (1), nicht wie bei Anwendung der Chlorverbindungen von Säureradicalen ein neutraler zusammengesetzter Aether, also nicht cyans. Aethyl, sondern eine mit diesem isomere Base. Leitet man gasförmiges Chlorcyan langsam in eine Auflösung von Aethernatron in absolutem Alkohol, so scheidet sich unter Absorption des ersteren und beträchtlicher Wärmeentwickelung Chlornatrium aus. Destillirt man nach beendigter Einwirkung die vom Chlornatrium abgegossene Flüssigkeit im Wasserbad, so geht Alkohol und das überschüssige Chlorcyan über, und es bleibt eine syrupdicke Flüssigkeit als Rückstand, welche durch Waschen mit Wasser von noch beigemengtem Chlornatrium befreit werden kann. Diese Flüssigkeit hat die Zusammensetzung des cyans. Aethyls, $C_6H_5NO_2$, aber wesentlich verschiedene Eigenschaften. Cloëz nennt sie *Cyanätholin* (2). Das Cyanätholin ist unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether. Sein spec. Gew. ist = 1,1271 bei 15⁰. Es schmeckt etwas bitter und nachhaltig unangenehm, es riecht nur schwach, dem süfsen Weinöl ähnlich. Beim Erhitzen zerfällt es in eine überdestillirende Flüssigkeit und in einen kohligen Rückstand. Concentrirte Kalilauge entwickelt damit Ammoniak (kein

(1) Compt. rend. XLIV, 482; Ann. Ch. Pharm. CII, 354; J. pr. Chem. LXXI, 172. — (2) Cahours (in der S. 338 angef. Abhandl.) deutet darauf hin, wie es von Interesse sei, zu untersuchen, ob das von Cloëz dargestellte Cyanätholin sich nicht einfach durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Alanin umwandeln lasse, womit dann die Darstellung der homologen Verbindungen ebenfalls gegeben wäre. Die Analogie in der Bildungsweise des Cyanätholins und des Alanins ist aus nachstehenden Formeln ersichtlich :

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + C_2NH + 2\,HO = \underset{\text{Alanin.}}{C_6H_7NO_4}$$

$$\underset{\text{Aethernatron}}{C_4H_5NaO_2} + C_2NCl = \underset{\text{Cyanätholin.}}{C_6H_5NO_2}$$

Cyanätholin.

Aethylamin). Es löst sich in den meisten Säuren unter Bildung krystallisirbarer Salze. Das schwefels. Salz krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure in kleinen Prismen; das salzs. Salz giebt mit Platinchlorid ein gelbes, das salpeters. Salz mit salpeters. Silberoxyd ein in grofsen Krystallen anschiefsendes Doppelsalz. Beim Einleiten von Stickoxyd in die salpeters. Lösung des Cyanätholins entwickelt sich Stickstoff, unter Bildung eines krystallisirbaren, noch nicht näher untersuchten Körpers. Das Cyanätholin ist ein Glied einer Reihe von Verbindungen, welche der Reihe, deren Anfangsglied das Glycocoll ist, parallel läuft und deren weitere Glieder durch Einwirkung von Chlorcyan auf die Natriumverbindungen anderer Alkohole sich bilden müssen.

Basen aus Aldehyd-Ammoniak.

Babo (1) hat einige Zersetzungsproducte des Aldehyd-Ammoniaks (2) durch höhere Temperatur untersucht. Aldehyd-Ammoniak verwandelt sich bei mehrstündigem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 120° in eine schwere zähe braune Flüssigkeit, auf welcher ein klares dünnflüssiges Liquidum schwimmt. Letzteres vermindert sich beim Oeffnen der Röhre, unter Entwickelung von viel Ammoniak. Durch Destillation bei zuletzt auf 200° gesteigerter Temperatur zerfällt der Röhreninhalt in einen flüchtigen Antheil, neben wässerigem Ammoniak geringe Mengen flüchtiger, zum Theil dem Dippel'schen Oel ähnlich riechender Basen enthaltend, und in einen Rückstand, welcher eine sehr veränderliche, in den Eigenschaften dem Acetylamin von Natanson ähnliche Base enthält. Sie stellt eine amorphe bräunliche Masse dar, von schwach alkalischer Reaction, löslich in Wasser und Alkohol, mit Schwefelsäure

(1) Ber. d. Gesellsch. für Naturw. zu Freiburg 1857, Nr. 17, 391; J. pr. Chem. LXXII, 88; Chem. Centr. 1858, 216. — (2) Das Aldehydammoniak hierzu war in einem von Babo (a. a. O.) beschriebenen Apparate durch langsame Verbrennung von Weingeist unter Mitwirkung von Chromoxyd und Auffangen der Producte in Ammoniak dargestellt.

Basen aus Aldehyd-Ammoniak.

eine aus Alkohol als brauner Syrup fällbare Verbindung, mit Platinchlorid, Chromsäure und Gerbsäure braune harzartige Niederschläge bildend. Das aus der salzs. Lösung gefällte Platindoppelsalz gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen Babo die Formel $C_{20}H_{14}NO$, HCl, $PtCl_2$ entwickelt. Aus einem anderen Theile des Rückstandes wurde durch wiederholtes Fällen des schwefels. Salzes aus Alkohol, Lösen in Wasser, Zersetzen des Salzes mit Barytwasser, Verdampfen und Fällen der alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösung mit Platinchlorid, ein braunes Platindoppelsalz erhalten, dessen Analyse zur Formel $C_{16}H_{12}NO$, HCl, $PtCl_2$ führte. Babo nimmt, was indessen nicht aus den Analysen der Platindoppelsalze hervorgeht, für die erstere Base* die Formel $C_{20}H_{15}NO_2 = N(C_4H_3)_4, C_4H_3O_2$, für die zweite die Formel $C_{16}H_{18}NO_2 = N(C_4H_3)_4O, HO$ an. — J. Wislicenus (1) theilt vorläufig mit, dafs er, mit denselben Zersetzungsproducten des Aldehyd-Ammoniaks beschäftigt, analytische Resultate erhalten habe, welche etwas verschieden seien von den von Babo gewonnenen.

Tricapronylamin.

Th. Petersen und A. Göfsmann (2) haben das Tricapronylamin als Zersetzungsproduct des sauren schwefligs. Oenanthol-Ammoniaks dargestellt (3). Erhitzt man die mit Alkohol ausgewaschene und getrocknete Verbindung mit dem dreifachen Gewichte eines Gemisches von gleichen Theilen Aetzkalk und Kalkhydrat in einer mit Lehm beschlagenen Retorte rasch über den Siedepunkt des Oenanthols, so geht neben einer wässerigen ammoniakalischen Flüssigkeit ein gelbes Oel über. Dieses letztere wird zur Entfernung von Ammoniak, Oenanthol und Kohlenwasserstoffen mit einer verdünnten Lösung von kohlens. Natron einige Zeit gekocht, mit Wasser gewaschen und

(1) Zeitschr. f. die ges. Naturwissensch. X, 369. — (2) Ann. Ch. Pharm. CI, 310 u. CII, 312; Chem. Centr. 1857, 193; J. pr. Chem. LXXI, 171 u. 490; Chem. Gaz. 1857, 181. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 479; f. 1855, 558 u. f. 1856, 528.

Tricapronylamin.

im Wasserstoffstrom rectificirt. Das Destillat ist die neue Base, mit geringen Mengen schwer flüchtiger Kohlenwasserstoffe verunreinigt. Sie ist flüssig, bei durchfallendem Licht blafsgelb, bei auffallendem grünlichgelb, in hohem Grad die innere Dispersion des Lichts zeigend, riecht eigenthümlich aromatisch, reagirt alkalisch, schmeckt laugenhaft aromatisch und erregt nachträglich im Schlund ein Kratzen; sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 260° und ist leichter als Wasser; sie fällt Eisenoxyd und Thonerde aus ihren Salzen und löst letztere wieder auf; Ammoniaksalze werden nicht davon zersetzt. An feuchter Luft bräunt sich die Base; ihre Salze sind sämmtlich zerfliefslich, leicht veränderlich und bilden ölige Tropfen oder syrupartige Massen. Das Platindoppelsalz, $C_{36}H_{40}NCl + PtCl_2$, erhält man beim Verdunsten der mit Platinchlorid versetzten weingeistigen Lösung des salzs. Salzes im luftleeren Raum in gelben glänzenden Schüppchen. Bei 24- bis 48stündigem Erhitzen der Base mit Jodäthyl auf 100°, oder bei mehrwöchentlicher Berührung damit entsteht eine rothe ölförmige Verbindung, welche bei der Analyse als Tricapronyläthylammoniumjodid, $3\,C_{12}H_{13}$, C_4H_5, N, J sich erwies. — Das Tricapronylamin bildet sich auch durch Erhitzen von saurem schwefligs. Oenantholammoniak in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 260 bis 270°. Neben einer öligen Flüssigkeit, die durch Destillation mit etwas Aetzkali die Base liefert, entsteht Kohlensäure, schwefels. Ammoniak und Schwefel scheidet sich ab.

Naphtylamin.

H. Schiff (1) hat Untersuchungen über einige Abkömmlinge des Naphtylamins angestellt. Die Base selbst wurde durch Einwirkung von Eisen und Essigsäure auf Nitronaphtalin, nach Béchamp's Verfahren (2), gewonnen. Das nach vollendeter Reaction und nach Zusatz concen-

(1) Vorläuf. Mitth. Ann. Ch. Pharm. CI, 90; ausführlicher in seiner Inaugural-Dissertation, Göttingen 1857; J. pr. Chem. LXX, 264 u. LXXI, 108; Chem. Gaz. 1857, 211; Chem. Centr. 1857, 166. — (2) Jahresber. f. 1854, 607.

Naphtylamin. trirter Kalilauge neben Nitronaphtalin überdestillirende Naphtylamin wird durch mehrmaliges Kochen des Inhalts der Vorlage mit verdünnter Essigsäure ausgezogen und das Filtrat mit Kali gefällt. Das ausgeschiedene Naphtylamin bildet nach mehrstündigem Stehen lange Nadeln. Bei Behandlung von Naphtylamin mit Bromäthyl entsteht, wie schon von Limpricht (1) mitgetheilt wurde, *Bromäthylnaphtylammonium*, $C_{20}H_7, C_4H_5, H_2, N, Br$, welche in Alkohol, in Aether und in heifsem Wasser leicht lösliche Verbindung sich auch bei 14tägigem Stehen beider Körper bildet. Das in glänzenden vierseitigen Prismen krystallisirende *Jodäthylnaphtylammonium*, $C_{20}H_7, C_4H_5, H_2, N, J$, wird in derselben Weise dargestellt. Kali scheidet daraus nicht Aethylnaphtylamin, sondern Naphtylamin ab. Jodmethyl liefert mit Naphtylamin eine unkrystallisirbare Masse. Anilin destillirt unverändert über Naphtylamin ab. *Naphtylharnstoff*, $C_{22}H_{10}N_2O_2$, wurde durch Sättigen einer Lösung von Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Cyansäuregas und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in platten glänzenden biegsamen Nadeln erhalten, welche kaum in Wasser, leichter in Aether und sehr leicht in Alkohol löslich sind und mit Oxalsäure einen krystallinischen Niederschlag geben. Aus schwefels. Naphtylamin und cyans. Kali wurde nur Naphtylamin und gewöhnlicher Harnstoff erhalten. Durch Selbstzersetzung von Naphtylharnstoff entstand ein harzartiger Körper, dessen rothe weingeistige Lösung durch Säuren violett, durch Alkalien wieder roth wurde; dieselbe Erscheinung ist von Sacc mit Reagenspapier aus Krapptinctur und von Church und Perkin (2) mit Nitrosonaphtylin beobachtet worden. — *Bromnaphtylammonium*, $C_{20}H_7, H_8, N, Br$, bildet sich bei dem Zusammenbringen von weingeistigen Lösungen äquivalenter Mengen von schwefels. Naphtylamin mit Bromkalium oder besser Brombaryum. Die weingeistige Lösung hinterläfst das Salz als kry-

(1) Jahresber. f. 1856, 537. — (2) Jahresber. f. 1856, 609.

stallinischen, wenig in Wasser löslichen Rückstand. Mit schwefels. Naphtylamin und Jodkalium bildet sich eine nicht krystallisirbare harzige Masse. — Durch Behandeln von Naphtylamin mit Salpeterschwefelsäure, wobei sich die Flüssigkeit dunkelgrün färbt, und Verdünnen mit Wasser wurden rothbraune Flocken erhalten, welche wahrscheinlich mit dem von Laurent aus Dinitronaphtalin durch Schwefelwasserstoff dargestellten Nitronaphtylamin identisch sind. Durch Reduction dieser Verbindung mittelst Eisen und Essigsäure entstehen braune Flocken einer Base von den Reactionen des Azonaphtylamins, $C_{20}H_{10}N_2$. — *Naphtameïn*, welches Piria (1) aus Naphtylaminsalzen mittelst Eisenchlorid, Goldchlorid und salpeters. Silberoxyd erhielt, bildet sich nach Schiff auch durch Einwirkung von Platinchlorid, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid und Chromsäure, wobei weder Metall noch Chlor in die indigblaue Verbindung eingehen. Die Löslichkeitsverhältnisse und anderen Eigenschaften wurden mit Piria übereinstimmend gefunden. Mehrere Analysen dieses Körpers führten zur Formel $C_{20}H_9NO_2$. Da derselbe hiernach nicht, wie Piria vermuthet, aus dem Naphtylamin unter Verlust an Wasserstoff und Ammoniak entsteht, sondern einfach durch Oxydation, so nennt ihn Schiff *Oxynaphtylamin*. Durch schweflige Säure wird es nicht verändert. Verbindungen mit Basen oder Säuren lassen sich nicht darstellen, eben so wenig läfst es sich krystallisirt erhalten. — Schwefelkohlenstoff und Naphtylamin in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt, geben zuerst eine rothe Lösung, welche jedoch nach einigen Stunden zu einer festen, aus verfilzten Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Schwefelwasserstoffgas. Das gereinigte Product ergab sich als Dinaphtylsulfocarbamid, C_2S_2, $(C_{20}H_7)_2$, H_2, N_2, welches in dieser Weise bequemer und schneller erhalten wird, als nach

Naphtylamin.

(1) Jahresber. f. 1850, 507.

der von Delbos (1) angegebenen Methode. — Schiff vermuthet, dafs sich bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Naphtylamin, nach der Gleichung : $PO_2Cl_3 + 6 C_{20}H_9N = N_3, PO_2, (C_{20}H_7)_3, H_3 + 3 (N, C_{20}H_{10}, Cl)$ Trinaphtylphosphamid bilde. Es entsteht ein unkrystallinisches röthliches Product (die überstehende Flüssigkeit enthält Chlornaphtylammonium), welches durch heifses Wasser, Alkalien und Säuren in Naphtylamin und Phosphorsäure zersetzt wird.

Anilin.

Digerirt man, nach Wöhler (2), Nitrobenzol mit einer Auflösung von arseniger Säure in starker Natronlauge, oder läfst man dasselbe zu der erhitzten Lauge durch eine Eingufsröhre tropfenweise zufliefsen, so verwandelt es sich in Anilin, welches überdestillirt und durch Sättigen mit einer Lösung von Oxalsäure in Alkohol leicht rein erhalten werden kann.

Flüchtige Basen im Knochenöl.

Th. Anderson (3) hat eine weitere Fortsetzung seiner wichtigen Arbeit über die Producte der trockenen Destillation thierischer Materien publicirt. Anderson weist nun zuerst als Nachtrag zu seiner früheren Angabe (4) über die flüchtigen, dem Methylamin homologen und als Bestandtheile des Dippel'schen Oeles sich vorfindenden Basen, nach, dafs in dem bei 93° siedenden Antheil in der That Amylamin, $C_{10}H_{13}N$, enthalten ist, welches durch die Analyse des Platindoppelsalzes, so wie durch Behandlung mit Jodamyl als solches identificirt wurde. Die Base löste sich in Jodamyl beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren leicht auf und beim Erkalten bildeten sich Krystalltafeln, aus welchen Kali bei der Destillation eine angenehmer als Amylamin riechende Base abschied, deren schwerlösliches salzs. Salz sich bei der Analyse als salzs. Diamyl-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 611. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 127; J. pr. Chem. LXXI, 254; Chem. Centr. 1857, 560. — (3) Trans. of the Royal Soc. of Edinburgh, Vol. XXI, part IV, 571; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CV, 335; Chem. Centr. 1858, 417. — (4) Jahresber. f. 1851, 477.

Flüchtige Basen im Knochenöl.

amin, $C_{20}H_{23}N$, HCl, auswies. Anderson schliefst weiter hieraus, dafs alle von ihm aus dem flüchtigen Knochenöl erhaltenen niedrigeren Glieder der Reihe $C_nH_{n+3}N$ wirkliche Aminbasen und das Propylamin z. B. nicht Trimethylamin sei, wie einige Chemiker anzunehmen geneigt waren. Bezüglich der höheren Glieder dieser Reihe, wie Caprylamin, die ihres verwandten Siedepunkts halber schwierig von denen der Pyridin-Reihe zu trennen sind, spricht sich Anderson jetzt dahin aus, dafs dieselben im Knochenöl nicht vorhanden sind.

Von dem früher (1) nur in verhältnifsmäfsig geringer Menge erhaltenen *Pyridin*, $C_{10}H_5N$, theilt Anderson nun Genaueres mit. Dasselbe ist ein farbloses, durchsichtiges, durchdringend riechendes Oel, löslich nach allen Verhältnissen in Wasser und nur schwierig ganz trocken zu erhalten. Es siedet bei 116°,7 und hat ein spec. Gew. = 0,9858 bei 0°. Es fällt Zink-, Eisen-, Mangan- und Thonerdesalze schon in der Kälte, Nickelsalze erst beim Erhitzen, und der Niederschlag löst sich im Ueberschufs der Base. Gegen Kupfersalze verhält es sich wie Ammoniak. Das Pyridin ist ausgezeichnet durch seine Neigung Doppelsalze zu bilden, die meistens leicht krystallisirbar sind und aus welchen das Metalloxyd durch überschüssige Base nicht gefällt wird. Die Dampfdichte des Pyridins wurde in einem Versuch bei 164° = 2,912, in einem anderen bei 143° = 2,920 gefunden; für $C_{10}H_5N$ und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sie sich = 2,734. — *Salzs. Pyridin* bildet einen langsam zur strahligen Masse erstarrenden, an feuchter Luft zerfliefslichen Syrup; es ist löslicher in Alkohol als in Wasser, unlöslich in Aether und ohne Zersetzung sublimirbar. *Jodwasserstoffs. Pyridin*, $C_{10}H_5N$, HJ, krystallisirt in leicht löslichen tafelförmigen, nicht zerfliefslichen Krystallen; das bromwasserstoffs. Salz krystallisirt in zerfliefslichen Spiefsen. *Salpeters. Pyridin*,

(1) Jahresber. f. 1851, 478.

Flüchtige Basen im Knochenöl.

$C_{10}H_5N, HO, NO_5$, krystallisirt aus heifsem Wasser oder Weingeist in langen Nadeln, seltener in dicken Prismen, welche beim vorsichtigen Erhitzen ohne Veränderung als wollige Masse sublimiren, beim raschen Erhitzen nur zum kleineren Theil zersetzt werden und als ölige, spiefsig erstarrende Masse destilliren. *Zweifach-schwefels. Pyridin*, $C_{10}H_5N, 2(HO, SO_3)$, bildet eine zerfliefsliche, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether unlösliche krystallinische Masse. Das *Golddoppelsalz*, $C_{10}H_5N, HCl, AuCl_3$, ist ein gelbes, aus heifsem Wasser in gelben Nadeln krystallisirendes, in Alkohol unlösliches Pulver. — Vermischt man eine mäfsig verdünnte Lösung von schwefels. Zinkoxyd mit viel überschüssigem Pyridin und dann mit zur völligen Neutralisation der Base nicht genügender Salzsäure, so löst sich das gefällte Zinkoxyd sogleich auf und die Flüssigkeit erfüllt sich mit einem aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisirbaren Doppelsalz. Auch mit schwefels. Kupferoxyd entsteht bei ähnlicher Behandlung ein in bläulichen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Das Pyridin ist, wie seine homologen Verwandten, eine sehr beständige Base. Es kann mit concentrirter Salpetersäure oder Chromsäure ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden; auf dieses Verhalten gründet sich die Abscheidung beigemengter empyreumatischer Materien. Chlorgas wird von einer wässerigen Pyridinlösung rasch absorbirt; die dunkelbraun werdende Flüssigkeit entwickelt einen eigenthümlichen stechenden Geruch und Kali scheidet, neben unveränderter Base, einen dunkelbraunen harzartigen Körper ab. Vertheilt man aber überschüssiges Pyridin rasch an den Wänden einer mit trockenem Chlor gefüllten Flasche, so bleibt es farblos und verwandelt sich in eine Masse von strahligen Krystallen, aus welchen Wasser salzs. Pyridin auflöst, während ein weifses, amorphes, nach Bleichkalk riechendes Pulver zurückbleibt. Die Auflösung des letzteren in Alkohol wird durch Wasser in weifsen Flocken gefällt. Anderson hält diesen nicht

Flüchtige Basen im Knochenöl.

genauer untersuchten Körper für analog mit dem durch Einwirkung von Chlor auf Picolin sich bildenden. In trockenem Bromdampf erstarrt das Picolin sogleich zu einer fast ganz in Wasser löslichen Masse, welche hauptsächlich bromwasserstoffs. Salz enthält. In gleicher Weise bildet sich beim Verdampfen von Pyridin und Jodtinctur, neben einer geringen Menge einer braunen Substanz, jodwasserstoffs. Pyridin.

Die früheren Mittheilungen (1) über *Picolin* ergänzt Anderson durch folgende Angaben : Der Siedepunkt des Picolins liegt bei 135° (früher war 133°,3 angegeben). Das spec. Gew. fand er = 0,9613 bei 0°; die Dampfdichte (für 166°) = 3,29 (sie berechnet sich für die Formel $C_{12}H_7N$ und eine Condensation auf 4 Volume zu 3,214). *Salpeters. Picolin*, $C_{12}H_7N$, HO, NO_5, erhält man beim Stehen des trockenen, mit gesättigter Lösung bedeckten Salzes in einem verschlossenen Gefäfse in grofsen, zweiflächig zugeschärften Prismen. — In trockenem Chlorgas verwandelt sich überschüssiges Picolin rasch in eine krystallinische Masse, bei deren Behandlung mit Wasser ein weifses amorphes Pulver ungelöst bleibt, dessen Analyse zur Formel $C_{12}H_4Cl_3N$, HCl führte, wonach es salzs. Trichlorpicolin ist. Die alkoholische Lösung dieses Körpers wird beim Kochen unter Entwickelung eines stechenden Geruchs zersetzt. Auch durch Kali wird er zersetzt. — Behandelt man Picolin mit $^1/_4$ bis $^1/_8$ seines Gewichts Natrium in der Siedehitze mehrere Tage lang, so bildet sich eine dunkelbraune, harte, harzige Masse, welche neben eingemengtem Natrium dieses Metall in einer nicht genauer ermittelten Form chemisch gebunden enthält. In Wasser gebracht zerfällt sie, indem sich Natron auflöst und ein zähes, schweres Oel sich abscheidet. Durch Waschen des letzteren mit Wasser und Destillation unter Auffangung des in hoher Temperatur übergehenden Antheils erhielt Anderson eine ölartige,

(1) Ann. Ch. Pharm. LX, 86 und Jahresber. f. 1847 u. 1848, 654.

Flüchtige Basen im Knochenöl

nach zweimaliger Rectification im Wasserstoffstrom blafsgelbe Base, von derselben Zusammensetzung $C_{12}H_7N$ wie das Picolin, von dem spec. Gew. = 1,077 und dem Siedepunkt 260 bis 315°. Anderson nennt sie defshalb *Parapicolin*. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich nach allen Verhältnissen in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, riecht eigenthümlich empyreumatisch, verschieden von Picolin, aber ähnlich den Basen, welche in sehr hoher Temperatur aus dem Knochenöl erhalten werden und wahrscheinlich auch Parapicolin enthalten. Das Parapicolin bläut geröthetes Lackmus, wird von starker Salpetersäure theilweise verharzt, und giebt mit schwefels. Kupferoxyd einen smaragdgrünen Niederschlag, dessen grüne Lösung in Salzsäure ein Doppelsalz enthält. Seine Verbindungen sind meistens nicht krystallisirbar und leicht in Wasser löslich. Die Analyse des Platindoppelsalzes führte zur Formel $C_{12}H_7N$, $HCl + PtCl_2$. Anderson vermuthet auf Grund des hohen Siedepunktes und der anderen Eigenschaften, das Parapicolin sei $C_{24}H_{14}N_2$, also mit dem Picolin polymer. Da sich die Dampfdichte des Parapicolins nicht ermitteln und die wahre Formel sich in anderer Weise nicht feststellen läfst, so bleibt die Ansicht, das Parapicolin entstehe durch die Vereinigung von 2 At. Picolin zu einem Atom, nur eine wahrscheinliche Hypothese. In welcher Weise das Natrium bei der Umwandlung des Picolins in Parapicolin mitwirkt, ist nicht klar. Ein grofser Theil des Natriums bleibt dabei unverändert, ein Theil aber geht eine Verbindung ein, wie Anderson vermuthet 1 Aeq. Wasserstoff des Picolins ersetzend, so dafs $C_{12}H_6NaN$ entsteht; dieses Harz gebe dann mit Wasser Parapicolin, entsprechend der Gleichung: $2\ C_{12}H_6NaN + 2\ HO = C_{24}H_{14}N_2 + 2\ NaO$. Es liefs sich indessen bei der Einwirkung des Natriums auf Picolin, die sehr langsam erfolgt, keine Wasserstoffentwickelung nachweisen. Die Salze des Parapicolins, die meistens nicht krystallisirt erhalten werden können, sind nur wenig untersucht. Das schwefels. Salz bildet eine gummi-

Flüchtige Basen im Knochenöl.

artige Masse, ist leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol. Das salpeters. Salz bleibt nach dem Verdampfen als syrupdicke Flüssigkeit, die langsam zu kurzen Krystallnadeln erstarrt; es ist nicht zerfliefslich. Salzs. Parapicolin ist ein in Wasser leicht lösliches amorphes Harz. Quecksilberchlorid bildet in einer alkoholischen Lösung von Parapicolin einen reichlichen molkigen Niederschlag, der in Wasser und in Alkohol unlöslich, aber in Salzsäure leicht löslich ist. Das Goldchloriddoppelsalz ist gelb, amorph und in der Siedehitze sich zersetzend.

Anderson stellt die physikalischen Eigenschaften der Basen der Pyridinreihe zusammen, wie sie seine neueren Untersuchungen möglichst reiner Präparate ergeben haben, und theilt zur Vervollständigung der früheren Angaben (1) über das *Lutidin* noch mit, dafs die Dampfdichte desselben (für 201°) = 3,839 gefunden wurde (für die Formel $C_{14}H_9N$ und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sie sich = 3,699). Die Zusammenstellung ist :

	Formel	Siedepunkt	Spec. Gew. d. Dampfs	Spec. Gew. d. Flüssigkeit bei 0°	Spec. Vol. bei 0°
Pyridin	$C_{10}H_5N$	116°,7	2,916	0,9858	80,1
Picolin	$C_{12}H_7N$	135°	3,290	0,9613	96,7
Lutidin	$C_{14}H_9N$	154°,5	3,839	0,9467	113,0
Collidin	$C_{16}H_{11}N$	180°	?	0,9439	128,2

Anderson bemerkt, dafs die Siedepunkte der drei ersten Basen der von Kopp hervorgehobenen Siedepunktsregelmäfsigkeit sich sehr genau anschliefsen, der Siedepunkt des Collidins aber damit nicht in Einklang steht. Die spec. Gewichte der höheren Glieder der Reihe sind, wie diefs bei homologen Substanzen allgemein der Fall ist, wenn man die spec. Gewichte für dieselbe Temperatur vergleicht, etwas kleiner, als die der niedrigeren. Aus den spec. Volumen läfst sich, da sie wegen mangelnder Kenntnifs

(1) Jahresber. f. 1851, 478.

Flüchtige Basen im Knochenöl.

der Ausdehnung nicht für die Siedepunkte bestimmt werden können, Nichts folgern.

Anderson hat die Untersuchung auch auf das Runge'sche *Pyrrol* ausgedehnt. Er vermuthete in Folge früherer Beobachtungen (1) bei der Darstellung der Basen aus rohem Knochenöl, dafs die Pyrrolbasen gepaarte Verbindungen seien von den Basen der Pyridinreihe, mit einer durch Säuren als rothes Harz abscheidbaren Substanz. Die gegenwärtige Untersuchung berichtigt diese Ansicht. — Das bei der Destillation der sauren Lösung der rohen Pyridinbasen erhaltene stinkende Oel ist anfangs farblos, wird aber röthlich und nach wenigen Tagen fast schwarz. Von Wasser befreit und destillirt steigt der Siedepunkt von 120° auf 200°. Der gröfsere Theil geht bei 138 bis 155° über, nicht unbeträchtliche Mengen auch in viel höherer Temperatur. Alle Portionen des Destillats besafsen einen von dem der Pyridinbasen verschiedenen Geruch und zeigten mit Fichtenholz sogleich die Pyrrolreaction. Bei Behandlung mit Säuren schied sich der rothe harzartige Körper ab, und das Filtrat entwickelte mit Kali den Geruch einer Base der Pyridinreihe, je nach dem Siedepunkt des verwendeten Oels. Bei systematischer fractionirter Destillation zerfiel das pyrrolhaltige Oel in einen bei 132 bis 138° und einen andern bei 138 bis 143° übergehenden Antheil. Das frische Destillat war vollkommen durchsichtig und farblos, färbte sich aber noch braun und war in überschüssiger Säure nur schwierig vollständig löslich. Durch wiederholtes Schütteln mit einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure wurde vorzugsweise Picolin entzogen und das auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volums verminderte Oel zeigte jetzt, mit Aetzkali getrocknet und rectificirt, einen niedrigeren Siedepunkt. Die gröfste Portion destillirte zwischen 132 und 138° und über 143° nur sehr wenig; nach 15 Rectificationen destillirte fast alles zwischen 134°,5 und 138°. Das so erhaltene farblose Oel

(1) Jahresber. f. 1851, 479.

Flüchtige Basen im Knochenöl.

bräunt sich nur langsam, riecht unangenehm, verschieden von Picolin, schmeckt heifs und stechend und in seinem Dampfe wird mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz augenblicklich schön roth gefärbt. Beim Kochen mit einer verdünnten Säure verwandelt es sich sogleich in eine rothe harzartige Masse, welche sich so reichlich bildet, dafs das Gefäfs umgekehrt werden kann, ohne dafs etwas ausfliefst. Die von dem Harz abfiltrirte Flüssigkeit ist braun und enthält neben wenig Harz und einer geringen Menge einer anderen Base nur Ammoniak. Zur vollständigen Reinigung erhitzt Anderson das Pyrrol in einem galvanoplastisch dargestellten kupfernen Kolben mit vertical aufgesetzter Kühlröhre mit dem 5- bis 6fachen Gewicht grob gepulverten Kalihydrats, bis bei allmäliger Steigerung der Temperatur nur wenig Flüssigkeit mehr verdampft, destillirt sodann mit abwärts gebogener Kühlröhre alles in der Schmelzhitze Flüchtige ab und behandelt den erkalteten gelblichweifsen Rückstand mit Wasser. Auf der wässerigen, Valeriansäure und Propionsäure enthaltenden Lösung schwimmt ein farbloses Oel, welches nach der Destillation reines Pyrrol ist. Sein Geruch ist angenehm ätherartig, an den des Chloroforms erinnernd, sein Geschmack heifs und stechend. Es ist unlöslich in wässerigen Alkalien, nur langsam löslich in Säuren. Sein spec. Gew. ist = 1,077, es siedet bei 133°. Mit Fichtenholz zeigt es die von Runge beschriebene Reaction in besonders hohem Grade, am besten, wenn man das mit concentrirter käuflicher Salzsäure befeuchtete Holz über ein Pyrrol enthaltendes Gefäfs oder in einen Strom des Dampfs der Base hält. Das Holz wird zuerst blafsroth, dann allmälig intensiv carminroth. Auch Baumwollen- oder Leinenzeug, welches man mit dem alkoholischen Auszug von harzhaltigem Fichtenholz getränkt hat, röthen sich, mit Salzsäure befeuchtet, schwach im Pyrroldampf. In verdünnten Säuren löst sich das Pyrrol in der Kälte ohne Veränderung. Beim Erhitzen oder mehrtägigem Stehen entsteht, wie schon erwähnt, die rothe gallert-

Flüchtige Basen im Knochenöl.

artige Masse. Mit Platinchlorid entsteht in der kalten salzs. Lösung des Pyrrols nach einigen Minuten ein schwarzer platinhaltiger Niederschlag. Durch Salpetersäure wird das Pyrrol unter reichlicher Entwicklung rother Dämpfe zu einem Harze zersetzt; bei fortgesetztem Kochen entsteht Oxalsäure. Mit Quecksilberchlorid und Chlorcadmium giebt eine alkoholische Pyrrollösung weiſse Niederschläge. Die Analyse des reinen Pyrrols führte zur Formel C_8H_5N. Von den Verbindungen eignet sich keine zur Feststellung des Aequivalentes; durch Ermittelung der Dampfdichte der reinen Base wurde die Zahl 2,40 erhalten; für die Formel C_8H_5N und eine Condensation auf 4 Volume berechnet sie sich zu 2,31. Anderson bemerkt, daſs er den von Runge gewählten Namen Pyrrol beibehalte, obwohl er den gewöhnlich für organische Verbindungen befolgten Nomenclaturprincipien nicht entspreche. Das Pyrrol stehe, obgleich es Pflanzenfarben nicht verändere und sich aus der verdünnten sauren Lösung beim Erhitzen verflüchtige, den flüchtigen Basen näher, als anderen stickstoffhaltigen Verbindungen. Der in alkoholischer Pyrrollösung mit Quecksilberchlorid entstehende, leicht veränderliche Niederschlag hat nach Anderson's Analyse die Formel $C_8H_5N + 4HgCl$; die Verbindung mit Chlorcadmium ist $2C_8H_5N + 3CdCl$. — Von den Zersetzungsproducten des Pyrrols hat Anderson noch das *Pyrrol-Roth*, den durch Einwirkung von überschüssigen Säuren entstehenden Körper, untersucht. Derselbe hält leicht Säure zurück und erleidet selbst beim Kochen damit eine weiter gehende Zersetzung, weſshalb es schwierig ist, ihn von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Auf folgendem Wege erhält man diesen Körper am reinsten: Man löst Pyrrol durch Umschütteln in Schwefelsäure, welche mit 4 bis 6 Th. Wasser verdünnt ist, erwärmt die Lösung, filtrirt das in deutlichen Flocken abgeschiedene Pyrrolroth ab und wascht es mit siedendem Wasser, bis alle Säure entfernt ist. Man übergieſst es dann mit wenig verdünnter Kalilauge und wascht wieder aus.

Flüchtige Basen im Knochenöl.

Das so erhaltene Pyrrolroth ist porös, orangeroth, an der Luft namentlich beim Erhitzen bräunlich werdend. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Alkohol, daraus beim Erkalten in amorphen Flocken sich abscheidend. Es ist nur wenig löslich in Aether. Auch in Säuren und Alkalien ist es unlöslich, wird aber bei längerem Kochen damit zersetzt. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung einer harzartigen Substanz oxydirt; bei längerer Einwirkung entsteht Oxalsäure. Bei der trockenen Destillation entsteht ein unangenehm riechendes Oel, welches die Pyrrolreaction zeigt, und es bleibt voluminöse Kohle. Bei längerem Erhitzen auf 100° nimmt es in Folge langsamer Oxydation an Gewicht zu. Aus den Analysen der im leeren Raum getrockneten Substanz berechnet Anderson die Formel $C_{24}H_{14}N_2O_2$, und die Bildung aus dem Pyrrol erklärt er nach der Gleichung $3C_8H_5N - NH_3 + 2HO = C_{24}H_{14}N_2O_2$. Anderson überzeugte sich, dafs bei der Umwandlung des Pyrrols in Pyrrolroth durch Säuren, in der That ein Ammoniaksalz entsteht. — Der Gehalt des Knochenöls an Pyrrol ist nicht unbeträchtlich; bei den früheren Versuchen Anderson's zur Darstellung der im Knochenöl enthaltenen Basen, wo die Lösung der letzteren mit überschüssiger Schwefelsäure mehrere Tage lang im Sieden erhalten wurde, um die Verunreinigungen der Basen zu beseitigen, wurden grofse Mengen Pyrrol in Pyrrolroth umgewandelt. Nach späteren Beobachtungen ist ein so lange fortgesetztes Kochen mit Schwefelsäure nicht nöthig, sofern oxydirende Agentien, wie Salpetersäure, oder besser saures chroms. Kali, das Pyrrol rasch zersetzen, ohne auf die Pyridinbasen selbst einzuwirken. — Anderson hat weiter gefunden, dafs aus dem nicht basischen Antheile des Knochenöls durch wiederholte Rectification eine schon bei 65°,5 siedende Flüssigkeit erhalten werden kann, welche in einer Kältemischung zwei deutlich getrennte Schichten bildet. Die bei höherer Temperatur siedenden Portionen zeigen

diese Eigenthümlichkeit nicht; sie enthalten Benzol und wahrscheinlich auch Homologe desselben, ferner Alkoholradicale und durch alkoholische Kalilösung und durch Natrium zersetzbare stickstoffhaltige Verbindungen.

Flüchtige Basen im Guano;

O. Hesse (1) fand in dem aus 15 Pfd. Guano entwickelten Ammoniak nur Spuren zweier Aminbasen, von welchen er die eine, nach dem Geruch welchen sie verbreitet, für Amylamin, die andere, mit Goldchlorid ein orangerothes octaëdrisches Doppelsalz bildende, für Trimethylamin hält. Beide Basen, namentlich die letztere, finden sich nach O. Hesse auch in dem Safte der Runkelrübenblätter (2). — E. Lucius (3) erhielt aus 28 Pfund mit Kalk destillirtem Guano (durch Ausziehen der eingedampften Mutterlauge des mit Salzsäure neutralisirten Destillats mit Alkohol und Behandeln mit Platinchlorid) 0,5 Grm. eines bei 170 bis 180° schmelzbaren, in dunkelgelben Blättchen anschiefsenden Platindoppelsalzes von eigenthümlichem Häringsgeruch, zugleich aromatisch nach Kümmel riechend, dessen Platin- und Chlorgehalt mit der Formel $C_4H_7N, HCl + PtCl_2$ stimmt. Er hält die darin vorhandene Base für Dimethylamin, C_2H_3, C_2H_3, H, N (4).

in gefaulter Hefe.

Al. Müller (5) hat in gefaulter Hefe, durch die Analyse der Gold- und Platindoppelsalze, die Gegenwart von

(1) J. pr. Chem. LXX, 60. — (2) Dafs der frische Saft der Runkelrüben und der Blätter bereits Ammoniak enthalte, hat Hesse später (J. pr. Chem. LXXIII, 113) noch besonders dargethan. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIII, 105; J. pr. Chem. LXXII, 268; Chem. Centr. 1857, 944. — (4) Von flüchtigen Säuren fand Lucius in dem Guano viel Essigsäure, weniger Propionsäure und sehr wenig Ameisensäure, neben einem flüchtigen, öligen, aromatisch moderartig riechenden Körper. Rebling (Arch. Pharm. [2] XCII, 82) theilt mit, dafs er als riechenden Stoff Buttersäure im Guano und in den menschlichen Faeces gefunden habe. In den Excrementen von mit Fleisch gefütterten Vögeln, sowie im Schlangenkoth ist nach ihm (daselbst XCIII, 300) ebenfalls Buttersäure vorhanden. — (5) J. pr. Chem. LXX, 65; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 735.

Trimethylamin und Amylamin nachgewiesen; als wahrscheinlich vorhanden nennt er Aethylamin und Caprylamin. Sofern unter den Fäulnifsproducten der Hefe auch eine wie Amylalkohol riechende alkoholische Flüssigkeit nachweisbar war, deutet Müller auf die Möglichkeit hin, dafs dieser Alkohol aus dem Leucin entstehen und folglich ein Gährungsproduct der in Hefe sich verwandelnden Proteïnsubstanz sein könne (1). — Nach O. Hesse's (2) ausführlicherer Mittheilung sind die flüchtigen Basen, welche sich neben Ammoniak bei der Fäulnifs der Hefe bilden: Trimethylamin, Aethylamin, Amylamin und Caproylamin (?) (3).

Chinabasen: Chinidin.

De Vrij (4) giebt an, dafs die 1833 von A. Henry und O. Delondre (5) anfangs als eigenthümliche, dann als krystallisirtes Chininhydrat beschriebene Base keine andere sei, als das mit dem Chinin isomere Pasteur'sche Chinidin, oder das im Chinoïdin durch van Heijningen (6) aufgefundene β Chinin. Beide theilen mit dem eigentlichen Chinin die Eigenschaft, mit Chlorwasser und Ammoniak eine smaragdgrüne Lösung zu geben, welche Reaction der von Winkler (7) aufgefundenen und als Chinidin bezeichneten, von Leers (8) genauer untersuchten Base nicht zukommt, welche Base de Vrij für identisch hält mit dem Cinchonidin Pasteur's. Das wahre Chinidin (der Franzosen) unterscheidet sich, nach de Vrij, leicht von allen anderen Chinabasen durch die Schwerlöslichkeit seines

(1) Von flüchtigen Säuren fand Müller in der gefaulten Hefe viel Essigsäure, Buttersäure und Caprylsäure, Butteressigsäure, sehr wenig Ameisensäure und Pelargonsäure (oder Caprincaprylsäure), und eine Säure mit mehr als 20 Aeq. Kohlenstoff. — (2) J. pr. Chem. LXXI, 471. — (3) Als saure Fäulnifsproducte der Hefe findet O. Hesse Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure, mit Wahrscheinlichkeit Ameisensäure, Caprylsäure und Pelargonsäure. — (4) J. pharm. [3] XXXI, 183 u. 369; Pharm. J. Trans. XVI, 401; Chem. Centr. 1858, 254. — (5) J. pharm. [2] XIX, 623. — (6) Jahresber. f. 1849, 371. — (7) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 620. — (8) Jahresber. f. 1852, 533.

Chinidin. neutralen jodwasserstoffs. Salzes in Wasser und in Alkohol. 1 Th. dieses Salzes bedarf 1250 Th. Wasser von 15° zur Lösung; die aus der heifs gesättigten Lösung sich abscheidenden Krystalle sind weifs, klein und sehr hart. Das saure jodwasserstoffs. Salz ist hellgelb und erfordert 90 Th. Wasser von 15° zur Lösung. Aus einer Auflösung von käuflichem Chinoïdin in möglichst wenig Alkohol schieden sich nach dem Neutralisiren mit Jodwasserstoffsäure 23 pC. dieses Salzes vom Gewicht des braunen harzartigen Products ab. Das neutrale bromwasserstoffs. Salz bedarf nur 200 Th. Wasser von 14° zur Lösung, und eine kalt gesättigte Lösung desselben giebt mit Jodkalium einen reichlichen Niederschlag. Das dem entsprechenden Chininsalz sehr ähnliche chlorwasserstoffs. Chinidin ist noch löslicher und wird durch Brom- wie durch Jodkalium gefällt, es ist jedoch weniger löslich als das neutrale schwefels. Chinidin. Eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure giebt in allen Chinidinsalzen einen röthlichbraunen Niederschlag, der aus schwefelsäurehaltigem Alkohol in dunkelrothen Krystallen anschiefst, welche Aehnlichkeit haben mit schwefels. Jodcinchonin. de Vrij überzeugte sich ferner durch die genannten Reactionen, dafs die im Handel unter dem Namen Chinidin vorkommende Base nur mit Chinin verunreinigtes Cinchonidin sei.

Huanokin. Nach de Vrij (1) ist das von A. Erdmann (2) beschriebene *Huanokin* nicht blofs isomer, sondern identisch mit Cinchonin. Er fand, dafs jodwasserstoffs. Cinchonin (dargestellt mit von Pelletier bereiteter Base) in den äufseren Eigenschaften wie in dem Verhalten gegen polarisirtes Licht vollkommen übereinstimme mit dem jodwasserstoffs. Salz der von A. Erdmann selbst dargestellten und Huanokin genannten Base. de Vrij glaubt, dafs die von A. Erdmann beobachteten Verschiedenheiten von dem

(1) J. pharm. [3] XXXII, 328; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 256. — (2) Jahresber. f. 1856, 545.

Cinchonidin.

Cinchonin durch einen Chinidin- oder Cinchonidingehalt bedingt seien. — Von der von Wittstein (1) aus der Cortex Chinae rubiginosus dargestellten, mit dem Namen Cinchonidin belegten aber nicht mit der Pasteur'schen Base gleichen Namens für identisch gehaltenen Chinabase giebt de Vrij (2) an, dafs eine von Wittstein selbst bereitete (und an Howard gesendete) Probe weder völlig weifs, noch schwefelsäurefrei, und aufserdem ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Basen sei, von welchen die eine die Polarisationsebene nach rechts, die andere nach links drehe, und welche als neutrale jodwasserstoffs. Salze der Form nach unterschieden werden könnten. De Vrij hält den rechtsdrehenden und den Hauptbestandtheil von Wittstein's Probe ausmachenden Antheil für Cinchonin und den linksdrehenden Theil für Cinchonidin.

Fr. Koch (3) giebt an, dafs er bei der Darstellung des schwefels. Chinidins neben diesem ein in Wasser löslicheres Salz erhalten habe, dessen Base er für das Cinchonidin Pasteur's hält.

Auch W. B. Herapath (4) erklärt das Chinidin für identisch mit dem β Chinin van Heijningen's. Es zeige die Erscheinung der Fluorescenz eben so stark als Chinin, während Cinchonidin (die in Deutschland Chinidin genannte Base) durchaus nicht fluorescire und auch mit Chlorwasser und Ammoniak sich nicht grün färbe, was bei $^1/_{5000}$ Chinin oder Chinidin eintrete. Eine Auflösung von 1 Th. Chinin oder Chinidin in 35000 Th. mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser zeige deutliche epipolische Dispersion, bei 70000 Th. Wasser sei im einfallenden Licht noch Fluorescenz und bei 700000 Th. Wasser die bläulich-milchichte Erscheinung der inneren Dispersion wahrzunehmen. Ver-

(1) Jahresber. f. 1856, 544. — (2) Haaxman's Tijdschrift voor Wetensch. Pharm. [2] 4. Jahrg. — (3) Arch. Pharm. [2] XCII, 34; Chem. Centr. 1857, 848. — (4) Phil. Mag. [4] XIV, 224; Chem. Gaz. 1857, 96; J. pr. Chem. LXXII, 104.

Cinchonidin. mischt man, nach Herapath, eine Auflösung von Chinidin in verdünnter Schwefelsäure mit dem doppelten Volum Weingeist, erwärmt auf etwa 55⁰ und setzt Jodtinctur in genügender Menge zu, so setzen sich beim Stehen rothe Nadeln ab, welche beim Umkrystallisiren aus Weingeist gröfsere schöne vierseitige Prismen bilden. Diese zeigen im durchfallenden Lichte ein tiefes Granatroth, im auffallenden ein helles Blauroth; sie sind in geringem Grade optisch doppelt absorbirend und zeigen, senkrecht zur Axe polarisirt, eine braunorange Körperfarbe. Herapath berechnet aus der von ihm angegebenen procentischen Zusammensetzung für diese Verbindung die jedenfalls nur richtige Formel $C_{35}H_{19}N_2O_4, J_2 + SO_3, HO + 5HO$. Mit dem Chinidin kommt nach Herapath noch eine andere Base vor, welche ähnlich dem Chinidin und Cinchonidin in prismatischer Form krystallisire. Das schwefels. Salz der Jodverbindung sei im reflectirten Lichte tief olivengrün, im durchfallenden orangegelb; es sei ferner sehr stark optisch doppelt absorbirend; senkrecht zur Axe polarisirt seien dünne Blättchen ganz schwarz, und noch dünnere zeigen eine bisterbraune Körperfarbe. Seine Auflösung in Chloroform hinterlasse beim Verdunsten einen gummiartigen Rückstand, welcher in Canadabalsam sogleich tief blaugrün fluorescire. Reines Cinchonidin zeigt weder Fluorescenz, noch giebt es mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung; seine Auflösung in Essigsäure oder Chloroform hinterläfst beim Verdunsten schöne Krystalldrusen, welche im polarisirten Lichte schwarze Kreuze und weifse oder gefärbte Sectoren zeigen. Mit reinem Chinin oder Chinidin treten diese Erscheinungen nicht ein; beide hinterlassen einen gummiartigen, vollkommen durchsichtigen Rückstand. Das Cinchonidin bildet ferner nach Herapath mit Schwefelsäure und Jod eine stark optisch doppelt absorbirende Verbindung, dem schwefels. Jodchinin sehr ähnlich und nur unterscheidbar durch die Farben im reflectirten Lichte und die complementären Körperfarben. Das schwefels. Jod-

chinin sei im reflectirten Lichte cantharidengrün und senkrecht zur Axe polarisirt, je nach der Dicke des Blättchens roth, rubinroth, röthlichbraun oder schwarz. Das schwefels. Jodcinchonidin sei dagegen im reflectirten Lichte goldgrün, mit himmelblauer, indigblauer, oder schwarzer Körperfarbe.

Cinchonin.

Babo (1) hat einige Versuche über die Zersetzung von Cinchoninsalzen durch den electrischen Strom angestellt. Schwefels. Cinchonin wird bei Anwendung von 6 Bunsen'schen Elementen nur wenig zersetzt, mit salpeters. Cinchonin tritt aber bald Bräunung der Flüssigkeit und Entwicklung von Gasen ein, welche am Kupferpol anfangs aus Sauerstoff, dem sich bald Kohlensäure und Oxyde des Stickstoffs beimengten, am Zinkpol aus Wasserstoff und Stickstoff mit Beimengungen von Ammoniak bestanden. Nach 24stündiger, durch Erwärmen auf 50° und zeitweiligen Zusatz von Salpetersäure unterstützter Einwirkung zeigte sich, dafs die im äufseren Cylinder, in welchen der Kupferpol tauchte, vorhandene Flüssigkeit im Wesentlichen noch salpeters. Cinchonin enthielt; in der der Einwirkung des Zinkpols ausgesetzten Flüssigkeit hatte sich ein harzartiger, in Weingeist und Salpetersäure löslicher Körper ausgeschieden; die davon abgegossene Flüssigkeit gab mit Kali destillirt neben Ammoniak Oeltropfen von Chinolin. In der alkalischen Flüssigkeit war den Reactionen zufolge Ameisensäure enthalten. — Salzs. Cinchonin liefert bei der Zersetzung durch Electrolyse neben Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff, gechlortes Cinchonin.

Irisin.

Behandelt man, nach Babo, Chinolin mit schwefels. Methyl, zuletzt zur Unterstützung der Einwirkung unter Erwärmen, so erhält man eine, bei überschüssigem schwefels. Methyl bisweilen Krystalle absetzende, mit Wasser misch-

(1) Ber. der Gesellsch. f. Naturw. zu Freiburg i. B. 1857, Nr. 17, 378; J. pr. Chem. LXXII, 73; Chem. Centr. 1858, 218; J. pharm. [3] XXXIII, 77; Chem. Gaz. 1848, 49.

Irisin. bare Flüssigkeit, aus welcher Kali oder Baryt, unter Entwickelung eines scharf riechenden Dampfes, einen ölartigen, bald in eine harzartige violette Masse übergehenden Körper abscheidet. Man erhält den Körper annähernd rein durch Abfiltriren, Lösen in Wasser, Versetzen mit Schwefelsäure, dafs die violette Farbe gerade verschwindet, Verdampfen bis fast zur Trockne und Ausfällen der Schwefelsäure mit Baryt. Die so entstehende violette Lösung wird mit 4 Vol. absolutem Alkohol vermischt, filtrirt, der Barytüberschufs mit Kohlensäure entfernt, das Filtrat verdampft und der Rückstand mit Aether behandelt. Es bleibt eine violette, nicht ohne Zersetzung flüchtige Masse, welche sich in Wasser mit dunkelrother in Blau spielender Farbe, noch leichter in Alkohol mit violetter bis indigblauer Farbe, aber nicht in Aether auflöst. Die Lösungen lassen sich ohne Zersetzung verdampfen; die trockene, erst über 150° eine Zersetzung erleidende Substanz ist amorph, zähe, violett, prachtvoll kupferglänzend, an der Luft unter Wasseraufnahme schön grün, an Glanz und Farbe einem Cantharidenflügel ähnlich werdend. Ein Tropfen einer weingeistigen Lösung des Körpers färbt noch 2 Pfund Wasser deutlich violett. Babo nennt ihn wegen seines Farbenspiels in alkoholischer oder wässeriger Lösung *Methylirisin;* er ist eine schwache Base. In Säuren löst er sich unter Veränderung seiner Farbe, welche in concentrirten Lösungen in Braun übergeht, in verdünnten vollständig verschwindet, durch Alkalien aber augenblicklich wieder hervorgerufen wird. Die Lösungen lassen beim Verdampfen amorphe Rückstände, welche bei stärkeren Säuren Salze sind; die Lösung in Essigsäure hinterläfst die unverbundene violette Base. Die neutrale salzs. Lösung giebt mit Quecksilber- oder Platinchlorid graue, ins Violette gehende Niederschläge. Durch Oxydationsmittel und selbst durch überschüssige Säure wird das Methylirisin leicht zersetzt. Durch Kali wird es aus der concentrirten Lösung in Säuren oder in Wasser als flockiger, harzartig zusammenballender Niederschlag ge-

Irisin.

fällt. Die Feststellung der Formel gelang nicht. Chinolin liefert nur etwa $^1/_{80}$ seines Gewichts Methylirisin, neben einer braunen harzartigen Materie, deren Untersuchung keine Resultate versprach, und einem Kali- oder Barytsalz, deren Säure Babo für Methylschwefelsäure hält. Weder Anilin noch Nicotin bilden mit schwefels. Methyl einen dem Methylirisin ähnlichen Körper. Durch Behandlung von Chinolin mit schwefels. Aethyl in der oben angegebenen Weise wurde ein dem Methylirisin ähnlicher, von Babo *Aethylirisin* genannter basischer, indigblauer und kupferglänzender Körper erhalten, welcher ebenfalls leicht veränderlich ist und keine krystallisirbaren Salze bildet. Nach Babo giebt das Verhalten des schwefels. Methyls oder Aethyls zu Chinolin ein sicheres Mittel an die Hand zur Nachweisung der letzteren Base.

C. Greville Williams (1) macht darauf aufmerksam, dafs er schon 1856 (2) durch Behandlung von jodwasserstoffs. Methylchinolin mit Silberoxyd oder von jodwasserstoffs. Aethylchinolin mit schwefels. Silberoxyd Resultate erhalten habe, welche im Wesentlichen mit den durch Babo an dem Körper beobachteten übereinstimmen, welchen dieser Irisin genannt hat.

Guanin.

C. Neubauer und G. Kerner (3) haben einige Verbindungen des Guanins mit Metallsalzen analysirt. Zur Darstellung des Guanins erhitzen sie 10 Pfd. peruvianischen Guano und 3 bis 4 Pfd. Kalk (ersteren mit Wasser zu einem dünnen Brei zerrieben, letzteren als dünne Kalkmilch) 3 bis 4 Stunden in einem eisernen Kessel fast zum Sieden, bis die anfänglich braune Flüssigkeit grünlich erscheint und die Gasentwickelung nachläfst. Nach dem Abseihen der Flüssigkeit erhitzt man den Rückstand nochmals mit der gleichen Wassermenge 1 bis 2 Stunden und

(1) Chem. Gaz. 1858, 89. — (2) Jahresber. f. 1856, 534. — (3) Ann. Ch. Pharm. CI, 318; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 104; Chem. Centr. 1857, 395.

Guanin. neutralisirt die erkalteten und völlig geklärten Auszüge vorsichtig mit Salzsäure, wo sich nach 24 Stunden alles Guanin nebst wenig Harnsäure als gelblich gefärbter Niederschlag absetzt. Nach dem Auswaschen erhitzt man dasselbe mit Wasser zum Sieden und setzt allmälig Salzsäure zu; aus der von der ungelöst gebliebenen Harnsäure abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten salzs. Guanin in gelblichen Nadeldrusen ab; durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man eine zweite Krystallisation. Durch 1- bis 2maliges Umkrystallisiren erhält man es fast rein. 10 Pfd. Guano lieferten so 18 bis 20 Grm. salzs. oder 13,5 Grm. reines Guanin (0,3 pC.). Ammoniak fällt aus der salzs. Lösung das Guanin als weifsen amorphen Niederschlag. Am leichtesten rein erhält man dasselbe durch Zersetzung einer heifsen Auflösung von Guaninquecksilberchlorid in ganz verdünnter Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff und Fällen des farblosen Filtrats mit Ammoniak. In Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und Hippursäure ist das Guanin unlöslich. — *Guaninquecksilberchlorid*, $C_{10}H_5N_5O_2$, $2\,HgCl + 5\,HO$, erhält man als weifses Krystallmehl, wenn man eine ziemlich concentrirte Lösung von salzs. Guanin in salzsäurehaltigem Wasser mit einer kalt gesättigten Sublimatlösung versetzt, bis ein Tropfen der Mischung durch kohlens. Natron rothgelb gefällt wird, Die Verbindung ist in Säuren und Cyankalium leicht auflöslich. Versetzt man in gleicher Weise eine concentrirte Lösung von salzs. Guanin in Salzsäure mit einer alkoholischen Sublimatlösung, so erhält man eine Verbindung von der Formel : $C_{10}H_5N_5O_2$, HCl, HgCl $+$ HO. Mit salpeters. Quecksilberoxyd entstehen in einer Lösung von salzs. oder salpeters. Guanin weifse amorphe Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. — Eine Verbindung von salzs. Guanin mit Chlorcadmium, $2\,(C_{10}H_5N_5O_2,\ HCl) + 5\,CdCl + 9\,HO$, erhält man beim Vermischen mäfsig concentrirter Lösungen beider Körper in dünnen, zu Drusen vereinigten weifsen Blättchen. Eben

Guanin.

so bildet sich beim Eintragen von salzs. Guanin in eine sehr concentrirte Lösung von Chlorzink eine bei richtiger Concentration in grofsen Krystallen anschiefsende Verbindung von der Formel $C_{10}H_5N_5O_2$, HCl + ZnCl + 3 HO. — Aehnlich dem Xanthin und Tyrosin liefert das Guanin beim Verdampfen mit etwas Salpetersäure einen citrongelben, in Alkalien mit rothbrauner Farbe löslichen Rückstand. Die heifse wässerige Lösung dieses gelben Körpers läfst beim Erkalten denselben zum grofsen Theil in goldgelben Flocken fallen; er bildet sich auch beim Erhitzen einer salpeters. Auflösung von Guanin, bis Ammoniak keinen bleibenden Niederschlag mehr erzeugt, Verdampfen zum Syrup und Ausfällen mit Wasser; die Mutterlauge enthält aufser dem gelben Körper noch Oxalsäure. Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_5N_7O_{12}$, also dem salpeters. Nitroguanin $C_{10}H_4(NO_4)N_5O_2$ + NO_5, HO entsprechen. Seine schwach alkalische Lösung giebt mit essigs. Bleioxyd und salpeters. Silberoxyd einen orangerothen, mit essigs. Kupferoxyd einen schmutzig gelbgrünen Niederschlag. Die Silberverbindung hat die Formel $C_{10}H_4(NO_4)N_5O_2$, 3 AgO.

Bromwasserstoffs. Guanin, 3 ($C_{10}H_5N_5O_2$, HBr) + 7 HO, krystallisirt nach G. Kerner (1) aus einer heifsen Lösung von frisch gefälltem Guanin in Bromwasserstoffsäure in gelblichweifsen prismatischen Nadeln, welche schon unter 100° verwittern, bei etwa 180° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen Säure verlieren. — *Jodwasserstoffs. Guanin*, 3 ($C_{20}H_5N_5O_2$, HJ) + 7 HO, ist von derselben Form wie die vorhergehende Verbindung, schwerlöslich in reinem Wasser, leicht löslich in verdünnter Jodwasserstoffsäure. An der Luft und im Lichte wird das Salz gelb. Aus der Mutterlauge krystallisiren citrongelbe, concentrisch gruppirte Blättchen, welche mehr Jod enthalten.

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 268; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 47; Chem. Centr. 1857, 943.

Oxyguanin.

Behandelt man, nach G. Kerner (1), in Natronlauge gelöstes Guanin mit einer Lösung von krystallisirtem übermangans. Kali, bis unter Erwärmung die Flüssigkeit röthlich gefärbt bleibt, so entsteht neben Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff ein von dem Guanin in den Eigenschaften und der Zusammensetzung verschiedener Körper, welchen Kerner *Oxyguanin* nennt. Es scheidet sich aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Salzsäure als amorpher, gallertartiger, röthlichweifser Niederschlag ab. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, nur theilweise löslich in Säuren beim Erwärmen; aus der Lösung in Salpetersäure scheidet es sich beim Verdampfen unverändert wieder ab. In fixen Alkalien, in Ammoniak, Kalk- und Barytwasser löst es sich leicht, durch Kohlensäure daraus fällbar; auch in zweifach-kohlens. Alkalien ist es etwas löslich. Seine Löslichkeit in Ammoniak unterscheidet es von dem Guanin. Mit Säuren ist es nicht verbindbar; die ammoniakalische Lösung wird durch salpeters. Silberoxyd und essigs. Bleioxyd gefällt. Kerner berechnet aus der Analyse des reinen Oxyguanins die Formel $C_{10}H_7N_4O_9$, für die Silberverbindung die Formel $C_{10}H_7N_4O_9, AgO$. — Bei Kaninchen (deren normaler Harn in 24 Stunden 2,8 Grm. Harnstoff enthielt) stieg bei Zumischung von 3, 4, 8 und 10 Grm. Guanin zur Pflanzennahrung die Harnstoffmenge auf 7,8 Grm. in 24 Stunden, ohne dafs Guanin, Harnsäure oder Hippursäure in dem Harn nachweisbar waren, wohl aber enthielten die (normal guaninfreien) Excremente der Thiere einen Theil des unveränderten Guanins.

Caffeïn.

E. Pollacci (2) hat vergleichende Versuche über die Ausbeute an Caffeïn nach verschiedenen Darstellungsmethoden angestellt. Das Material war Kaffee von Martinique. Er findet, dafs das von Döbereiner angegebene Ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 249; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 45; Chem. Centr. 1857, 936. — (2) Cimento V, 396.

fahren, nach welchem der Kaffee wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, die vereinigten Auszüge mit überschüssigem essigs. Bleioxyd gefällt, und das durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat zur Krystallisation eingedampft wird, die reichlichste Ausbeute (von 20 Pfd. 1 Unze, 5 Drachmen und 17 Gran) liefere.

Piperin. Babo und E. Keller (1) haben die Zersetzungsproducte des Piperins durch alkoholische Kalilösung untersucht. Erhitzt man 1 Th. Piperin mit 3 Th. Kalihydrat und 12 bis 20 Th. absolutem Alkohol im Wasserbad, so dafs die verdichteten Dämpfe wieder zurückfliefsen, längere Zeit (bei 30 Grm. Base 12 Stunden), so scheiden sich aus der braun gewordenen Flüssigkeit glänzende Krystallschuppen des Kalisalzes einer stickstofffreien Säure ab, welche Babo und Keller *Piperinsäure* nennen. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Destillation eine farblose Base, deren salzs. Salz in beinahe zolllangen feinen Nadeln krystallisirt. Sie ist das von Cahours beschriebene Piperidin, $C_{10}H_{11}N$. Der Rückstand in der Retorte enthält neben Aetzkali eine braune harzartige Materie. Das ausgeschiedene piperins. Kali, durch Umkrystallisiren in Wasser gereiniget, bildet gelblichweifse seideglänzende Krystallschuppen, leichtlöslich in heifsem Wasser, schwerlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Es ist wasserfrei. Durch Zersetzung dieses Salzes mit Säuren erhält man die Piperinsäure als gallertartigen, schwefelgelben, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Aus Alkohol krystallisirt die Säure in langen verfilzten Nadeln; sie ist fast unlöslich in Wasser, löslich in 275 Th. absoluten Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur, leichtlöslich in heifsem Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 150°, sublimirt theil-

(1) Inaugural-Dissertation „über den Pfeffer“ von E. Keller, Freiburg 1856, 16; Ber. der Gesellsch. f. Naturw. z. Freiburg i. B., Aug. 1856; J. pr. Chem. LXXII, 53; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 241; Chem. Gaz. 1858, 7.

Piperin. weise bei 200⁰ und verbrennt unter Verbreitung eines anisartigen Geruchs. Mit Salpetersäure bildet sie einen orangefarbenen Nitrokörper, welcher mit Kali einen nach Cumarin riechenden Stoff entwickelt (1). Concentrirte Schwefelsäure färbt die Säure blutroth, mit Chlor, Brom und Jod entstehen Substitutionsproducte. Mit Phosphorchlorid entsteht (wie auch durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Piperin) ein zinnoberrother krystallinischer Körper. Aus den Analysen der bei 100⁰ getrockneten Säure, sowie einiger der nachfolgend beschriebenen Salze entwickeln Babo und Keller die Formeln $C_{50}H_{24}O_{16}$ oder $C_{50}H_{22}O_{16}$. Das Natronsalz ist ein weifses, in kaltem Wasser schwerlösliches Krystallpulver; das Ammoniaksalz krystallisirt in farblosen, atlasglänzenden Schuppen, welche an feuchter Luft gelb werden. Das Barytsalz ist ein weifser, kaum in 5000 Th. Wasser löslicher Niederschlag, ähnlich das Strontian-, Kalk- und Thonerdesalz; die Salze der schweren Metalloxyde geben sämmtlich mit piperins. Kali Niederschläge. *Piperins. Piperidin* krystallisirt aus der heifsen verdünnten Lösung der Säure in wässerigem Piperidin in farblosen, seideglänzenden Blättern, welche wie das Ammoniaksalz an der Luft gelblich werden, unter Verlust an Base; es schmilzt bei 120⁰, in höherer Temperatur entwickelt es Piperidin, ohne Bildung eines Amids. Der Aether der Piperinsäure wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf piperins. Kali bei Gegenwart von Alkohol erhalten; man vermischt das Product nach Verdunstung des Jodäthyls mit Wasser, schüttelt dann mit Aether und verdunstet die ätherische Lösung; es bleiben farblose, bei 70 bis 72⁰ schmelzbare Krystallschuppen.

(1) Durch Behandlung von Piperin mit salpetriger Säure und Destillation des Products mit Kalilauge erhielten Babo und Keller ein nadelförmiges Sublimat, leicht löslich in Aether und Weingeist, in heifsem Wasser schmelzend und mit Kali erhitzt in eine Säure übergehend, welche wie Salicylsäure Eisenchlorid röthete.

Piperin.

A. Strecker (1) hat die Piperinsäure ebenfalls dargestellt und der Analyse unterworfen. Er findet für die Säure die Formel $C_{24}H_{10}O_8$, für das Silbersalz $AgO, C_{24}H_9O_7$, und zeigt, dafs auch mehrere der durch Babo und Keller mit piperins. Salzen angestellten Analysen dieser Formel entsprechen. Nach Strecker erklärt sich die Spaltung des Piperins (mit Annahme der älteren Formel $C_{34}H_{19}NO_6$ für diese Base) nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Piperin}}{C_{34}H_{19}NO_6} + 2\,HO = \underset{\text{Piperinsäure}}{C_{24}H_{10}O_8} + \underset{\text{Piperidin.}}{C_{10}H_{11}N}$$

Drückt man, nach Strecker, das Piperin durch die Formel $N\begin{cases}C_{24}H_9O_6\\C_{10}H_{10}\end{cases}$ aus, worin $C_{24}H_9O_6$ das einatomige Radical der Piperinsäure und $C_{10}H_{10}$ das zweiatomige Radical des Piperidins darstellt, so entspricht das Piperin den von Cahours (2) dargestellten Amiden, dem Benzopiperidin $N\begin{cases}C_{14}H_5O_2\\C_{10}H_{10}\end{cases}$ und dem Cuminpiperidin $N\begin{cases}C_{20}H_{11}O_2\\C_{10}H_{10}\end{cases}$.

Atropin.

Miette (3) beschreibt das durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Base mit Valeriansäure und gelindes Verdunsten erhaltene valerians. Atropin. Es ist ein hellgelber, nicht krystallisirbarer Syrup, veränderlich an der Luft und die Polarisationsebene schwach nach links drehend. Die von Miette angegebenen Reactionen bieten nichts Charakteristisches.

Strychnin.

Descloizeaux (4) fand an quadratischen Krystallen von schwefels. Strychnin (5), dafs rechtwinkelig zur Haupt-

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 317. — (2) Jahresber. f. 1852, 548. — (3) Compt. rend. XLV, 1052; Instit. 1857, 440. — (4) Compt. rend. XLIV, 909; Pogg. Ann. CII, 474. — (5) Die Krystalle zeigten vorherrschend 0P . P (keine hemiëdrischen Flächen); P : P in den Endkanten = 92°30′, in den Seitenkanten = 155°54′. Rammelsberg, welcher dieselben Krystalle früher beschrieben (krystallogr. Chem., 380), fand diese Winkel = 92°20′ und 156°40′; er giebt an, diese Krystallform gehöre dem von Krystallwasser freien Salze an. Gewöhnlich krystallisirt das schwefels. Strychnin rhombisch; vgl. Jahresber. f. 1854, 516.

axe geschnittene Platten dieses Salzes die Polarisationsebene des Lichtes nach links drehen.

Codeïn.

An den rhombischen Krystallen des Codeïns, ∞P . $\breve{P}\infty$. $^1/_2\breve{P}\infty$, fand Senarmont, wie Rammelsberg (1) mittheilt, die Neigung $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 91°40′, $\mathring{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst = 99°55′, $^1/_2\mathring{P}\infty : {}^1/_2\breve{P}\infty$ daselbst = 134°45′.

Nach E. Robiquet (2) bewirkt Codeïn in der Gabe von 0,15 bis 0,20 Grm. innerhalb 24 Stunden einen schweren, trunkenen Schlaf, mit dem Gefühl von Betäubung nach dem Erwachen, bisweilen begleitet von Ekel und Erbrechen. In Dosen von 0,020 bis 0,030 Grm. stellt sich dagegen, besonders bei reizbaren Personen, ein behagliches Gefühl der Ruhe ein. Mehr als 0,20 Grm. können ohne Besorgnifs ernster Zufälle nicht gegeben werden. — Robiquet empfiehlt, um die Verfälschung des Codeïns mit Candiszucker nachzuweisen, eine Auflösung von 0,5 Grm. der Base in 100 CC. Alkohol im Soleil'schen Saccharimeter zu prüfen. Sie zeige eine Abweichung nach links um 11° für den röthlichblauen Strahl, ohne dafs Aenderung der Temperatur oder Gegenwart von Säuren von Einflufs sind. Dagegen sei das Drehungsvermögen nicht proportional der aufgelösten Menge und nicht constant für die verschiedenen Farben des Spectrums.

Colchicin.

Ueber Darstellung, Eigenschaften und Wirkung des Colchicins sind von A. Aschoff, G. Bley, C. Bachmeister und Fr. Hübschmann Versuche angestellt worden, deren Hauptresultate von Wittstein (3) mitgetheilt werden, auf welche Mittheilung wir hier verweisen.

Napellin.

Nach Hübschmann (4) enthalten die Aconitumarten neben Aconitin eine neue organische Base, das *Napellin*.

(1) In der S. 5 angef. Schrift, 194. — (2) J. pharm. [3] XXXI, 10; J. pr. Chem. LXXII, 271. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 376. — (4) Aus der Schweiz. Zeitschr. f. Pharm. 1857, Nr. 5 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 184.

Napellin.

Er behandelt rohes Aconitin mit wenig Aether, löst den Rückstand in absolutem Alkohol, versetzt die alkoholische Lösung, so lange eine Trübung entsteht, mit essigs. Bleioxyd, entfernt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff und verdampft unter Zusatz von kohlens. Kali. Absoluter Alkohol entzieht dem Rückstand das Napellin, welches beim Verdunsten der mit Thierkohle gereinigten Lösung zurückbleibt. Es ist ein weifses, bitter schmeckendes Pulver, wenig löslich in Aether, in Wasser und Alkohol löslicher als Aconitin, alkalisch reagirend und Säuren vollständig neutralisirend. Seine Salze werden durch Ammoniak nicht gefällt.

Alkohole und dahin Gehöriges. Alkoholradicale.

C. G. Williams (1) fand bei der Untersuchung der Destillationsproducte, welche die s. g. Boghead-Cannelkohle giebt, dafs das bei schwacher Hitze aus ihr dargestellte Destillat Kohlenwasserstoffe enthält, welche mit den Alkoholradicalen, wie sich diese im freien Zustand erhalten lassen, identisch sind. Dieses Destillat begann bei 143° zu sieden; es zeigte das spec. Gew. 0,750 bei 15°. Durch Behandeln desselben mit rauchender Salpetersäure oder einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, Absondern des Theils der öIartigen Flüssigkeit, welcher durch die Einwirkung der

(1) Phil. Mag. [4] XIII, 134 u. XIV, 223; Chem. Gaz. 1857, 19 u. 95; Ann. Ch. Pharm. CII, 126; J. pr. Chem. LXXII, 176; Chem. Centr. 1857, 254; Instit. 1857, 84 u. 1858, 80. Ausführlich Phil. Trans. f. 1857, 447 (hier empfiehlt Williams, zur Ermittelung der bei Dampfdichtebestimmungen nach Dumas' Verfahren im Ballon zurückgebliebenen Menge Luft, den unter Quecksilber geöffneten und theilweise damit gefüllten Ballon mittelst einer Quecksilber enthaltenden, in eine feine Spitze endenden und mit einem Quetschhahn versehenen Burette vollends mit Quecksilber zu füllen, und aus dem Volum des dazu verbrauchten Quecksilbers das Volum der zurückgebliebenen Luft zu entnehmen).

Alkoholradicale.

Säure nicht verändert wird, Waschen desselben mit wässerigem Alkali, Trocknen durch Zusammenstellen mit festem Aetzkali, Rectificiren über Natrium und oft wiederholte fractionirte Destillationen liefsen sich folgende Substanzen erhalten : *Propyl* $C_{12}H_{14}$ als farblose, leichtbewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 68°, dem spec. Gew. 0,6745 bei 18°, der Dampfdichte 2,96 (für eine Condensation auf 4 Vol. berechnet sich dieselbe = 2,97); *Butyl* $C_{16}H_{18}$ mit dem Siedepunkt 119°, dem spec. Gew. 0,6945 bei 18°, der Dampfdichte 3,88 (berechnet 3,94); *Amyl* $C_{20}H_{22}$ mit dem Siedepunkt 159°, dem spec. Gew. 0,7365 bei 18°, der Dampfdichte 4,93 (berechnet 4,91); *Caproyl* $C_{24}H_{26}$ mit dem Siedepunkt 202°, dem spec. Gew. 0,7568 bei 18°, der Dampfdichte 5,83 (berechnet 5,87).

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen. Zinkäthyl.

Von einer Untersuchung Frankland's über die Einwirkung des Zinkäthyls auf Ammoniak und von dem letzteren sich ableitende Verbindungen sind folgende Resultate bekannt geworden (1). Bei dem Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl wird das erstere rasch absorbirt und bald beginnt eine reichliche Entwickelung von Aethylwasserstoff; später scheidet sich *Zinkamid* NH_2Zn aus. Die Zersetzung ist : $NH_3 + ZnC_4H_5 = NH_2Zn + C_4H_6$. Das Zinkamid ist ein weifser amorpher Körper, unlöslich in Aether; durch Wasser ($NH_2Zn + 2\ HO = NH_3 + ZnO, HO$) und durch Alkohol wird es unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Ammoniak zersetzt; mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 145° erhitzt bildet es Jod-Diäthylammonium und Jodzink ($NH_2Zn + 2\ C_4H_5J = N(C_4H_5)_2H_2J + ZnJ$). Das Zinkamid läfst sich bis auf 200° erhitzen ohne Zersetzung zu erleiden, wird aber bei dunkeler Rothglühhitze zu *Zinknitrid* NZn_3 und Ammoniak zersetzt ($3\ NH_2Zn = NZn_3 + 2\ NH_3$); das Zinknitrid ist

(1) Chem. Gaz. 1857, 335; Phil. Mag. [4] XV, 149; J. pr. Chem. LXXIII, 35.

Zinkäthyl.

ein graues Pulver, das bei Abschlufs der Luft zum Rothglühen erhitzt weder Schmelzung noch Zersetzung noch Verflüchtigung zeigt, durch Wasser mit grofser Heftigkeit (bei dem Befeuchten mit Wasser tritt Erhitzung bis zum Erglühen ein) zersetzt wird ($NZn_3 + 6\ HO = 3\ (ZnO, HO) + NH_3$). — Zinkäthyl wirkt auf wasserfreies Anilin mit äufserster Heftigkeit ein. Wird, zur Mäfsigung der Reaction, Anilin mit einer ätherischen Lösung des Zinkäthyls zusammengebracht, so findet unter Erhitzung Entwickelung von Aethylwasserstoff statt und die Flüssigkeit wird zuletzt zu einer halbfesten weifsen Masse; es bildet sich hier *Zinkphenylimid* $N(C_{12}H_5)HZn$, welches mit Wasser in Berührung Anilin regenerirt. — Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Diäthylamin, welche durch Erwärmen unterstützt werden mufs, entsteht unter Entwickelung von Aethylwasserstoff *Diäthylzinkamin* $N(C_4H_5)_2Zn$, dessen Bildungsweise und Verhalten dem der vorstehenden analogen Verbindungen ganz entsprechend ist. — Reines Zinkäthyl wirkt auf trockenes Oxamid bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, aber bei 100⁰ findet heftige Reaction statt, wobei Aethylwasserstoff entwickelt wird; *Zinkoximid* $N(C_2O_2)HZn$ bleibt mit Zinkäthyl verbunden im Rückstand ($N(C_2O_2)H_2 + 2\ ZnC_4H_5 = N(C_2O_2)HZn + ZnC_4H_5 + C_4H_6$). — Auf Acetamid wirkt das Zinkäthyl sehr heftig ein, Aethylwasserstoff entwickelt sich und in dem Rückstand ist *Zinkacetimid* als ein weifses amorphes Pulver enthalten, das in Berührung mit Wasser wieder Acetamid giebt.

Nach J. T. Hobson (1) wird bei dem Zuleiten von getrockneter schwefliger Säure zu Zinkäthyl die erstere unter starker Wärmeentwicklung, so dafs anhaltendes Abkühlen nothwendig ist, absorbirt und es bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Rei-

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 55; Ann. Ch. Pharm. CII, 73; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 299; Chem. Centr. 1857, 562; Ann. ch. phys. [3] LII, 216.

Zinkäthyl. nigen (1) und dem Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser kleine farblose Nadeln von der Zusammensetzung $ZnO, S_3C_4H_5O_5 + HO$ giebt (das Wasser wird noch bei 100° zurückgehalten). Dieses Salz, dessen Säure Hobson als gebildet durch Substitution von C_4H_5 an die Stelle von 1 O in $3 SO_2$ betrachtet und als *Aethylotrithionsäure* benennt, riecht eigenthümlich, ist fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in Wasser. Durch Zusatz von Aetzbaryt zu der siedenden Lösung dieses Salzes, Ausfällen des überschüssigen Baryts aus der Flüssigkeit durch eingeleitete Kohlensäure und Erkaltenlassen der concentrirten Flüssigkeit wird das Barytsalz als ein farbloses und geruchloses Krystallhäutchen von der Zusammensetzung $BaO, S_3C_4H_5O_5 + HO$ erhalten (das Salz verliert bei 100° 1 HO, wird dann auch bei 170° nicht weiter zersetzt). Bei der Destillation des Zinksalzes mit verdünnter Schwefelsäure ging bei 145° eine saure Flüssigkeit über, aber in concentrirterem Zustande liefs sich die Aethylotrithionsäure auf diese Art nicht erhalten, da bei der Destillation des Zinksalzes mit stärkerer Schwefelsäure vollständige Zersetzung eintritt. Durch genaues Ausfällen des Baryts aus dem Barytsalz und Concentriren des Filtrats bei 100° wurde wässerige Aethylotrithionsäure als eine ölige, angenehm aber stark sauer schmeckende, mit Wasser und mit Alkohol mischbare Flüssigkeit erhalten, die mit kohlens. Baryt neutralisirt wieder das oben beschriebene Barytsalz gab. Aus der Lösung von kohlens. Silberoxyd in der freien Säure wurde das Silbersalz als ein weifser krystallinischer Körper, im leeren Raum getrocknet $AgO, S_3C_4H_5O_5$, erhalten; es wird im Lichte nicht verändert, ist zerfliefslich, wird bei 100° nicht zersetzt. In

(1) Das nicht gereinigte Product ist nach Hobson, in Folge der Einwirkung von Wasser auf unzersetzt gebliebenes Zinkäthyl, ein basisches Salz; er fand dafür die Zusammensetzung $2 (ZnO, S_3C_4H_5O_5 + HO) + ZnO, HO$.

derselben Weise oder durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst schwefels. Kupferoxyds wurde das Kupfersalz erhalten, das in grünlichblauen, geruchlosen, zerfliefslichen, auch in Alkohol löslichen Nadeln krystallisirt, bei 100⁰ getrocknet CuO, $S_3C_4H_5O_5$. Das Natronsalz krystallisirt aus der alkoholischen Lösung im leeren Raum in kleinen farblosen Nadeln NaO, $S_3C_4H_5O_5 + HO$. Die Aethylverbindung wurde dargestellt durch Destillation eines Gemenges von krystallisirtem Barytsalz und äthylschwefels. Kali im Oelbad, Waschen, Trocknen und Rectificiren des Destillats, wo eine gelbe ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und der Zusammensetzung C_4H_5O, $S_3C_4H_5O_5$ erhalten wurde.

Zinkäthyl.

Bei der Einwirkung von trockenem schwefligs. Gas auf eine ätherische Lösung von Zinkmethyl wird nach Hobson (1) ersteres, gleichfalls unter starker Erwärmung die Abkühlen nöthig macht, absorbirt und es scheidet sich eine weifse Verbindung aus, in die das Zinkmethyl bei hinreichend langem Einleiten von schwefliger Säure vollständig übergeführt wird. Die weifse Verbindung ist unlöslich in Alkohol und in Aether, leicht löslich in Wasser, aus welcher Lösung sie aber nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden konnte, wird bei 100⁰ nicht zersetzt, aber etwas stärker erwärmt unter Entwicklung stinkender Dämpfe geschwärzt. Ihre Zusammensetzung ist ZnO, $S_2C_2H_3O_3$. Hobson benennt die darin enthaltene Säure, als aus 2 SO_2 durch Eintreten von C_2H_3 an die Stelle von O gebildet, als *Methylodithionsäure*. Aus dem Zinksalz dieser Säure läfst sich das Barytsalz durch Zusatz von Aetzbaryt zu einer Lösung des ersteren, Abfiltriren des Zinkoxyds, Ausfällen des überschüssigen Aetzbaryts mittelst Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats leicht erhalten; es ist, wie alle Salze der Methylodithionsäure, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Aether; es krystallisirt aus der wässerigen

Zinkmethyl.

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 243; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CVI, 287.

Zinkmethyl. Lösung im leeren Raume in octaëdrisch gruppirten Würfeln, ist bei 100⁰ getrocknet $BaO, S_2C_2H_3O_3$, läfst sich auf 170⁰ ohne Zersetzung erhitzen. Das Magnesiasalz, aus dem Zinksalz in entsprechender Weise oder aus dem Barytsalz mittelst schwefels. Magnesia dargestellt, scheidet sich bei dem Verdunsten der wässerigen Lösung als eine Masse kleiner durchsichtiger Krystalle ab und ist bei 100⁰ getrocknet $MgO, S_2C_2H_3O_3 + HO$. Das Kalksalz, wie das Barytsalz dargestellt, wurde durch Verdunsten der Lösung nicht in Krystallen, sondern als eingetrockneter fester Rückstand erhalten, bei 100⁰ getrocknet $CaO, S_2C_2H_3O_3$. Das Kupfer- und das Nickelsalz, aus dem Barytsalz durch Zersetzung mittelst der schwefels. Salze der ersteren Metalle gebildet, zersetzen sich bei dem Concentriren ihrer Lösungen. Die aus dem Barytsalz durch Ausfällung des Baryts mittelst verdünnter Schwefelsäure dargestellte wässerige freie Methylodithionsäure zersetzt sich bald unter Abscheidung von Schwefel; das durch Lösen von kohlens. Silberoxyd in solcher wässeriger Säure gebildete Silbersalz wird in der Lösung durch Erhitzen und durch Einwirkung des Lichtes unter Schwärzung zersetzt. Bei Destillation eines Gemenges von dem Barytsalz und äthylschwefels. Kali ging neben schwefliger Säure ein gelbliches Oel über, welches indessen nicht die unzersetzte Aethylverbindung der Methylodithionsäure zu sein schien.

Zinkmethyl bildet also mit schwefliger Säure ein Zinksalz $ZnO, S_2C_2H_3O_3$, Zinkäthyl ein Zinksalz $ZnO, S_3C_4H_5O_5$; Hobson will Versuche darüber anstellen, ob Zinkamyl unter denselben Umständen ein Zinksalz $ZnO, S_6C_{10}H_{11}O_{11}$ gebe.

Stibmethäthylium. Von Verbindungen, welche denen des Ammoniums NH_4 entsprechen, wenn man sich in diesen den Stickstoff durch Antimon und Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt denkt, hatte Landolt (1) die des Stibmethyliums

(1) Jahresber. f. 1851, 502 ff.; f. 1852, 594 ff.

Stibmethäthylium.

$Sb(C_2H_3)_4$, R. Löwig (1) die des Stibäthyliums $Sb(C_4H_5)_4$ untersucht. Landolt hatte bereits bemerkt (2), dafs bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Stibäthyl $Sb(C_4H_5)_3$ eine Verbindung $Sb(C_4H_5)_3(C_2H_3)$, J entsteht. Diese Verbindung und andere, die als *Stibmethäthylium* benannte und in dem Folgenden durch Y bezeichnete Atomgruppe $Sb(C_4H_5)_3(C_2H_3)$ einschliefsende Verbindungen sind der Gegenstand ausführlicherer Untersuchungen S. Friedländer's (3) gewesen. Der Ausgangspunkt dafür war das *Jod-Stibmethäthylium*, das nach der von Landolt angegebenen Bildungsweise dargestellt wurde. Wird Jodmethyl allmälig zu Stibäthyl (das von Jodäthyl frei sein mufs) und Wasser in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche gesetzt und die Mischung in lauem Wasser erwärmt, so entsteht eine Trübung, die sich bei dem Umschütteln in dem Wasser löst; mit dem Zusatz von Jodmethyl wird fortgefahren, bis der Geruch des Stibäthyls verschwindet. Die wässerige Lösung wird von dem übriggebliebenen Jodmethyl getrennt und im Wasserbade langsam eingedampft, wo sich die Verbindung YJ in schönen Krystallen ausscheidet. Diese, anscheinend rhombische Säulen, zeigen frisch Glas-, später matten Perlmutterglanz, zerfallen nach dem Trocknen leicht, sind übrigens luftbeständig, leichtlöslich in Wasser und Weingeist (die Lösung drehe die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts), fast unlöslich in Aether, kalt geruchlos, bei 100° ohne nachweisbare Zersetzung eigenthümlich riechend, von intensiv bitterem Geschmack; 1 Th. derselben löst sich bei 20° in etwa 2 Th. Wasser. Wird einer kochend heifsen Lösung derselben eine heifse Lösung von Quecksilberchlorid zugesetzt, so entsteht ein weifsgelblicher Niederschlag, der bei weiterem Erhitzen zu einer dunkelgelben öligen Flüssigkeit schmilzt und bei dem Erkalten zu einer hellgelben krystallinischen Masse erstarrt; diese

(1) Jahresber. f. 1855, 582 ff. — (2) Jahresber. f. 1851, 502 f. — (3) J. pr. Chem. LXX, 449; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 737.

Stibmethäthylium.

ist ein Doppelsalz YJ, 3HgJ, die überstehende Flüssigkeit enthält Chlor-Stibmethäthylium (4 YJ + 3 HgCl = YJ, 3HgJ + 3YCl); das Doppelsalz ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist und Aether, krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in gelben, unter 100° schmelzenden Nadeln. Diesem Doppelsalz sehr ähnlich, aber in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirend ist ein anderes von der Zusammensetzung YJ, 2HgJ, welches bei Zusatz von frisch gefälltem Jodquecksilber zu einer Lösung von Jod-Stibmethäthylium, so lange ersteres die Farbe ändert, entsteht. — *Chlor-Stibmethäthylium* läfst sich durch Einwirkung von Salzsäure auf das Oxyd oder kohlens. Salz, oder durch Zusatz von 2 At. Quecksilberchlorid zu 3 At. Jod-Stibmethylium in heifsen Lösungen (nach der eben erläuterten Zersetzungsweise) und Eindampfen der von den ausgeschiedenen Oeltropfen getrennten Flüssigkeit erhalten; es bildet luftbeständige kleine Krystallnadeln YCl. — Bei Einwirkung von frischgefälltem Silberoxyd auf die Jodverbindung erhält man *Stibmethäthylium-Oxyd* in Lösung, welche indessen dann stets auch silberhaltig ist; durch genaue Zersetzung des schwefels. Salzes mit Barythydrat und Concentriren des Filtrats im leeren Raum erhält man wässeriges Stibmethäthylium-Oxyd als dicke, ölige, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, intensiv bitter schmeckt, stark alkalisch reagirt, Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, viele Metalloxyde aus ihren Lösungen fällt (die Oxyde von Kupfer, Eisen, Mangan und Silber lösen sich nicht in einem Ueberschufs des Fällungsmittels, wohl aber Zinkoxyd und Thonerde), Kalk- und Barytsalze nicht zersetzt. Das Stibmethäthylium-Oxyd ist nicht flüchtig. — Das *schwefels. Salz*, direct oder durch Zersetzung der Jodverbindung mit schwefels. Silberoxyd dargestellt, bildet bei dem Verdunsten der Lösung im leeren Raume weifse glänzende, bitter schmeckende Krystalle YO, SO_3, die bei 100° schmelzen und äufserst zerfliefslich sind. Das *salpeters. Salz* krystal-

Stibmethäthylium.

lisirt wasserfrei in seideglänzenden, weniger zerfliefslichen Nadeln; das *kohlens. Salz* bleibt bei dem Eindampfen der Lösung bei 100° als weifser harziger Rückstand. Das *ameisens. Salz* ist schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, ziemlich löslich in siedendem Wasser; es krystallisirt wasserfrei in verfilzten seideglänzenden luftbeständigen Nadeln, die bei längerer Einwirkung des Lichtes sich gelblich färben. Das *essigs. Salz* bildet in Wasser leicht lösliche, an der Luft langsam zerfliefsende wasserfreie Nadeln; das *butters. Salz* blieb bei dem Eindampfen der Lösung als wasserfreie, weifse, krystallinische, an der Luft nicht zerfliefsende, bei 100° schmelzende Masse. Aus Lösungen von Oxalsäure und Stibmethäthylium-Oxyd in den angemessenen Verhältnissen wurde das neutrale *oxals. Salz* 2 YO, C_4O_6 in glasglänzenden wasserfreien, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln und das saure Salz YO, HO, C_4O_6 in glänzenden leichtlöslichen Nadeln erhalten. Eine Lösung von 2 At. YO auf 1 At. $C_8H_4O_{10}$ ist nicht zum Krystallisiren zu bringen, sondern hinterläfst das *weins. Salz* als syrupdicke, Wasser begierig anziehende Flüssigkeit. — Durch Sättigung einer Lösung des Oxyds mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung bei abgehaltener Luft erhält man das *Schwefel-Stibmethäthylium* als ölige Masse, die in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, stark nach Schwefelwasserstoff riecht und sich gegen Metallsalze wie Schwefelammonium verhält. *Cyan-Stibmethäthylium* wurde durch Zusatz von Blausäure zu einer Lösung des Oxyds in klarer wässeriger Lösung erhalten, welche verdünnt mit Salzsäure Blausäure entwickelt, concentrirt aber mit Salzsäure einen dicken weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag giebt.

Bildung von Aetherarten $C_nH_{n+1}Cl$.

Berthelot (1) hat seine schon früher (2) mitgetheilte

(1) Compt. rend. XLIV, 1850; Instit. 1857, 193; Ann. ch. phys. [3] LI, 81; J. pharm. [3] XXXII, 90; Arch. ph. nat. XXXVI, 68; J. pr. Chem. LXXII, 106; Ann. Ch. Pharm. CIV, 184; Chem. Centr. 1857, 573; Cimento VI, 300. — (2) Jahresber. f. 1856, 423.

Bildung von Aetherarten $C_nH_{n+1}Cl$.

Beobachtung, dafs Kohlenwasserstoffe C_nH_n (1) sich direct mit Wasserstoffsäuren zu Aetherarten verbinden lassen, jetzt vollständiger dargelegt. Propylen C_6H_6 wird bei 70stündigem Erhitzen mit wässeriger Salzsäure auf 100° vollständig unter Bildung von Chlorpropyl C_6H_7Cl absorbirt; auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, doch nur sehr langsam, diese Einwirkung; dieselbe wird durch Schütteln nicht befördert. Unter denselben Umständen vereinigt es sich mit Brom- und mit Jodwasserstoffsäure zu Brompropyl und Jodpropyl. Zur Einleitung dieser Verbindungen erhitzt man das Propylengas in zugeschmolzenen Ballons mit den in der Kälte gesättigten wässerigen Säuren; die entstehende Aetherart läfst sich nachher durch Destillation der mit wässerigem Kali geschüttelten Flüssigkeit isoliren. Unter denselben Umständen vereinigt sich auch das Amylen $C_{10}H_{10}$, doch langsamer und weniger vollständig, mit Chlor- und Bromwasserstoff unter Bildung von Chloramyl und Bromamyl. Das Caprylen $C_{16}H_{16}$ verhält sich entsprechend; doch ist selbst nach 100stündigem Erhitzen auf 100° die Vereinigung noch unvollständig. Caprylen, mit Chlorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, absorbirt sofort das 7- bis 8fache Volum desselben und dann verlangsamt sich die Absorption, ohne dafs sie durch längeres Schütteln merklich befördert würde; nach 2 Stunden war das 10-, nach 5 Tagen das 13-, nach 23 Tagen das 15fache Volum

(1) Bezüglich der Synthese solcher und anderer Kohlenwasserstoffe theilte Berthelot (Instit. 1857, 269), anschliefsend an seine früheren Untersuchungen über die künstliche Bildung von Kohlenwasserstoffen (Jahresber. f. 1856, 422), noch Folgendes mit. Bei der trockenen Destillation von ameisens. Baryt entstehen u. a. Sumpfgas, Aethylen, Propylen, bei der von essigs. Natron namentlich Propylen, bei der von butters. Kalk oder butters. Baryt Aethylen, Propylen, etwas Butylen, Amylen und wahrscheinlich noch höhere Kohlenwasserstoffe, zugleich mit diesen auch Sumpfgas und Aethylwasserstoff; Zucker giebt bei der Destillation mit Natron-Kalk geringe Mengen von Aethylen, Propylen und Amylen.

von Chlorwasserstoffgas absorbirt. Aethalen (Ceten) $C_{32}H_{32}$ verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° in ähnlicher Weise; bei 100stündigem Erhitzen auf 100° verband sich nahezu die Hälfte desselben mit der Brom- oder Chlorwasserstoffsäure zu Aetherarten, die aber, weil nicht ohne Zersetzung destillirbar, von dem unverbundenen Aethalen nicht getrennt werden konnten. Aethylen C_4H_4 wird bei 100stündigem Erhitzen mit kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° vollständig absorbirt, unter Bildung einer neutralen Aetherart, die Berthelot als dem Bromäthyl ähnlich oder damit identisch bezeichnet; Chlorwasserstoffsäure lieferte unter denselben Umständen nur Spuren einer neutralen chlorhaltigen Verbindung.

Darstellung s. g. gemischter Aetherarten.

Balard (1) hatte durch Einwirkung von Chloramyl auf weingeistige Kalilösung eine als Amyloxyd betrachtete Verbindung erhalten, für welche Williamson (2) vermuthete, dafs sie die gemischte Aetherart $C_{14}H_{16}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ sei. Guthrie (3) fand bestätigt, dafs bei der Einwirkung der Verbindung eines Alkoholradicals mit einem salzbildenden Element auf die Lösung von Aetzkali in einem anderen Alkohol ein gemischter Aether entsteht. Zur Darstellung des Aethylamyläthers $C_{14}H_{16}O_2$ (4) empfiehlt Guthrie, in eine mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr versehene Retorte Amylalkohol zu geben, 2 Aeq. fein gepulvertes Aetzkali nach und nach einzutragen, 1/2 Stunde lang zu kochen, dem (bei dem Erkalten erstarrenden) In-

(1) Ann. ch. phys. [3] XII, 299; Berzelius' Jahresber. XXV, 778. — (2) Jahresber. f. 1850, 459 f. — (3) Phil. Mag. [4] XIV, 186; Ann. Ch. Pharm. CV, 37; J. pr. Chem. LXXIII, 61; Chem. Centr. 1858, 271. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 459; f. 1851, 511. Williamson's Angabe (Jahresber. f. 1851, 512), dafs bei der Destillation von Schwefelsäure mit einer Mischung gleicher Aequivalente Aethyl- und Amylalkohol sich Aethylamyläther bildet, fand Guthrie zwar bestätigt; letzterer Aether liefs sich indefs im reineren Zustande nicht auf diese Art darstellen.

Darstellung s. g. gemischter Aetherarten.

halt der Retorte 1 Aeq. Jodäthyl zuzugiefsen wo sogleich Einwirkung unter starker Wärmeentwickelung eintritt, später die Einwirkung durch Erwärmen im Wasserbad zu unterstützen, dann die klare Flüssigkeit von dem Jodkalium und dem überschüssigen Aetzkali abzugiefsen und zu rectificiren; der Siedepunkt steigt rasch bis 110° und erhält sich lange in der Nähe dieser Temperatur; durch wiederholte fractionirte Rectification des hier Uebergegangenen wurde eine ansehnliche Menge des Aethylamyläthers erhalten, für welchen der Siedepunkt 111 bis 113° und die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_2$ bestätigt wurden. Guthrie bespricht noch die hinsichtlich der Constitution der s. g. gemischten Aether möglichen Ansichten und entscheidet sich — namentlich mit Berücksichtigung, dafs bei der Behandlung des Aethylamyläthers mit Jod und Phosphor (wie bei der Darstellung des Jodäthyls) Jodäthyl und Jodamyl entstehen, die sich isolirt erhalten lassen — dafür, sie als Doppeläther, die zwei verschiedene Radicale enthalten, (den Aethylamyläther als C_4H_5O, $C_{10}H_{11}O$) zu betrachten.

Chlormethyl.

Chlormethyl C_2H_3, Cl hatten zuerst Dumas und Peligot (1) durch Einwirkung von Schwefelsäure und Chlornatrium auf Holzgeist dargestellt; als damit identisch betrachtete Bunsen (2) einen bei dem Erhitzen der salzs. Kakodylsäure entstehenden, dieselben physikalischen Eigenschaften zeigenden Körper; Kolbe und Varrentrapp (3) liefsen es für ein aus gleichen Volumen trockenen Sumpfgas und Chlorgas im zerstreuten Lichte sich bildenden Körper dahin gestellt sein, ob er mit Chlormethyl identisch oder nur isomer sei. Gerhardt (4) betrachtete die in beiden letzteren Weisen entstehenden Körper als von dem Chlormethyl verschieden, als C_2H_2Cl, H.

(1) Ann. ch. phys. [2] LVIII, 25; Ann. Ch. Pharm. XV, 17. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVI, 32. — (3) Ann. Ch. Pharm LXXVI, 37. — (4) Traité de Chim. org. I, 566.

Chlormethyl.

Die Frage über die Identität dieser Substanzen suchte A. Baeyer (1) zu entscheiden durch die Untersuchung ihrer Absorbirbarkeit in Wasser. Er fand für das aus salzs. Kakodylsäure bereitete Gas den Absorptionscoëfficienten (2) für 7° = 5,304, für 14° = 4,172, für 20° = 3,462, für 25° = 3,034; ferner, dafs dieses Gas mit Wasser unter 6° ein festes farbloses Hydrat bildet, welches sich bei dem Einleiten des Gases in kaltes Wasser in amorphen Häutchen abscheidet, aber auch durch langsames Abkühlen in grofsen Krystallen (anscheinend rhombischen Prismen) erhalten werden kann. Aus Holzgeist mit Chlornatrium und Schwefelsäure dargestelltes Chlormethylgas bildete ebenfalls dieses Hydrat, und das aus letzterem wieder ausgetriebene und so rein erhaltene Chlormethylgas ergab dieselbe Absorbirbarkeit in Wasser. Das aus Sumpfgas und Chlor erhaltene Substitutionsproduct des ersteren bildete hingegen kein Hydrat mit Wasser, ergab auch viel geringere Absorbirbarkeit (bei 14° den Absorptionscoëfficienten 0,07 bis 0,09, im Mittel 0,08). Baeyer erklärt hiernach den letzteren Körper für verschieden von dem Chlormethyl, das nach Bunsen's Verfahren dargestellte Gas für identisch mit Chlormethyl.

Nach Berthelot's (3) Untersuchungen ist im Gegentheil der aus Sumpfgas entstehende Körper C_2H_3Cl identisch mit Chlormethyl. Zur Darstellung jenes Körpers mischt Berthelot gleiche Volume Chlorgas und mittelst Schwefelsäure gereinigtes und über Wasser aufgefangenes Sumpfgas, setzt die die Gasmischung enthaltenden, wohlverschlossenen Flaschen dem zerstreuten Sonnenlichte aus, öffnet sie nach eingetretener Entfärbung des Inhalts über Quecksilber, bringt Kalistückchen und einige Tropfen Wasser hinein wo sich das Volum des Gases um die Hälfte

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 181; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 334. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 279. — (3) Compt. rend. XLV, 916; Instit. 1857, 406; Ann. ch. phys. [3] LII, 97; J. pharm. [3] XXXIII, 46; Ann. Ch. Pharm. CV, 241; Chem. Centr. 1858, 31.

Chlormethyl. vermindert, läfst das rückständige, Chlormethyl enthaltende Gas (1) über Quecksilber auf krystallisirbare Essigsäure (250 Grm. der letzteren auf 8 Liter des gasförmigen Rückstands) unter Schütteln einwirken, wo das Chlormethyl absorbirt wird, treibt es dann durch Erhitzen der Essigsäure bis zum Sieden aus und befreit es noch von sauren Dämpfen durch Schütteln mit befeuchteten Aetzkalistücken. Das auf diese Art aus Sumpfgas erhaltene Gas ergiebt die Zusammensetzung C_2H_3Cl und die Eigenschaften des Chlormethyls (es löst sich in $^1/_4$ seines Volums an Wasser, in $^1/_{35}$ an wasserfreiem Alkohol, in $^1/_{40}$ an krystallisirbarer Essigsäure, verdichtet sich bei — 30° zu einer Flüssigkeit), und läfst sich auch zu Methylalkohol umwandeln. Diese Umwandlung läfst sich bewirken durch Erhitzen der Lösung des Chlormethyls in Essigsäure mit essigs. Natron auf 200°, wo essigs. Methyloxyd entsteht, und weitere Zersetzung des letzteren; oder durch 8tägiges Erhitzen von Chlormethyl mit wässerigem Kali auf 100°, wo Methylalkohol entsteht; oder durch Einwirkung eines Gemenges von concentrirter Schwefelsäure und schwefels. Silber- oder Quecksilberoxyd (2) bei 100° auf das Chlormethyl, wo Methylätherschwefelsäure entsteht, die zur Darstellung anderer Methylverbindungen dient; Berthelot bereitete auf diese Art, von dem aus Sumpfgas dargestellten Chlormethyl ausgehend, methylätherschwefels. Baryt, oxals. und benzoës. Methyloxyd, und Methylalkohol.

Zur Prüfung der Vermuthung, ob nicht das Chlormethyl C_2H_3Cl durch Einwirkung von Hitze zu ClH und C_2H_2 (Methylen) zerfalle, leitete Perrot (3) Chlormethyl-

(1) Das Chlormethyl betrug niemals mehr als ein Dritttheil dieses Rückstandes; in dem Uebrigen fand sich noch unverändertes Sumpfgas, oft auch Wasserstoff. — (2) Die Säure und das Salz müssen zusammen einwirken; jede einzelne dieser Substanzen war bei 100° ohne Einwirkung. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 94; Ann. Ch. Pharm. CI, 375. Vgl. Jahresber. f. 1855, 599.

Chlormethyl.

gas durch eine rothglühende Porcellanröhre, dann die Zersetzungsproducte durch Wasser, über Chlorcalcium und durch Brom. Es setzte sich in der Röhre viel Kohlenstoff ab; eine geringe Menge einer brenzlichen Flüssigkeit und Naphtalin entstanden; aus dem vorgeschlagenen Brom schied verdünnte Kalilösung eine schwere Flüssigkeit ab, ein Gemenge von Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ mit einem krystallinisch darstellbaren, fettig anzufühlenden, angenehm riechenden, gegen 40° schmelzenden und bei 220° ins Sieden kommenden Körper, welcher 21,64 pC. Kohlenstoff, 1,61 Wasserstoff und 76,68 Brom ergab; gasförmig entwichen Sumpfgas und Kohlenoxyd (letzteres nach Perrot als zufälliges, auf Anwesenheit von Kohlensäure im Chlormethylgas oder von Feuchtigkeit beruhendes Product). Perrot bezweifelt hiernach die Existenz des Methylens im freien Zustand.

Chloroform.

Ueber die Bereitung des Chloroforms haben Wolfrum (1) und Ramdohr (2) Mittheilungen gemacht.

Jodoform.

Die Krystalle des Jodoforms C_2HJ_3 sind nach Rammelsberg (3) hexagonale Combinationen 0P . P; für P ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9025 : 1, die Neigung P : P in den Endkanten = 133°36', in den Seitenkanten = 104°0'. Zu denselben Resultaten kam Kokscharow (4) (er fand P : P = 133°36' und 104°3').

Dumas hatte angegeben, Bromoform und Jodoform werden durch wässeriges Kali in entsprechender Weise wie Chloroform, unter Bildung von ameisens. Kali neben Brom- oder Jodkalium, zersetzt. Für das Bromoform hatte M. Hermann (5) eine andere Zersetzungsweise gefunden. Die Zersetzung des Jodoforms durch Kali hat jetzt Brüning (6) untersucht. Wird eine Lösung von Jodoform in

(1) N. Jahrb. Pharm. VII, 295. — (2) Arch. Pharm. [2] XC, 28. — (3) In der S. 5 angef. Schrift, 215. — (4) Chem. Centr. 1857, 524. — (5) Jahresber. f. 1855, 601. — (6) Ann. Ch. Pharm. CIV, 187; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 181; Chem. Centr. 1858, 159.

Jodoform. wenig Alkohol mit so viel Kalilauge, dafs keine Abscheidung von Jodoform erfolgt, zusammengebracht, die Mischung längere Zeit unter Verdichtung und Zurückfliefsen des Verdampfenden gekocht, und dann die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt, so erhält man ein dem Chloroform ähnlich riechendes, auf Zusatz von Wasser eine ölige Substanz ausscheidendes Destillat. Die ölige Substanz, durch Abspülen mit Wasser, Trocknen mittelst Chlorcalcium und Rectification gereinigt, ist frisch dargestellt farblos, in Alkohol und in Aether leicht, in Wasser kaum löslich, benetzt das Glas nicht, hat das spec. Gew. 3,345, den Siedepunkt 181 bis 182°, erstarrt bei —6° krystallinisch; nach der Bestimmung des Kohlenstoff- und des Jodgehalts (der Wasserstoffgehalt liefs sich wegen sublimirenden Jods nicht ermitteln) giebt Brüning dieser Substanz die Formel C_2HJ_2O, nach welcher sich für eine Condensation auf 4 Vol. die Dampfdichte = 9,50 berechnet; gefunden wurde die Dampfdichte bei 208 und bei 250° = 9,55 (1). Dem Lichte ausgesetzt färbt sich diese Substanz durch Freiwerden von etwas Jod bald röthlich; durch metallisches Quecksilber wird sie bei Gegenwart von Luft und Licht leicht zersetzt; mit Ammoniak oder Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt bildet sie Jodammonium oder Jodkalium und ameisens. Salz; aus der alkoholischen Lösung fällt salpeters. Silberoxyd beim Erwärmen sogleich Jodsilber, dem sich bei fortgesetztem Kochen metallisches Silber beimengt.

Bouchardat hatte durch Destillation von Jodoform mit Schwefelquecksilber eine geringe Menge einer schwefelhaltigen Flüssigkeit erhalten, für welche er die Zusammensetzung C_2HS_3 vermuthet und die als *Sulfoform* benannt wurde (2). Eggert (3) erhielt bei der Operation nach

(1) Buttlerow (Compt. rend. XLVI, 595) betrachtet diese Substanz als mit dem im folgenden Jahresbericht zu besprechenden Jodmethylen $C_2H_2J_2$ identisch. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 264. — (3) Chem. Centr. 1857, 513.

Bouchardat's Angaben (Erhitzen von 1 Th. Jodoform mit 3 Th. Zinnober; ebenso wenn dem Gemenge zur Mäfsigung der Einwirkung ein gleiches Volum Sand zugesetzt wurde) eine flüchtige ölartige Substanz (4 bis $5^1/_2$ pC. vom Gewicht des angewendeten Jodoforms betragend), die er als Schwefelkohlenstoff erkannte. Mit den Eigenschaften des letzteren stimmen indessen die Angaben, welche Bouchardat über die von ihm erhaltene Substanz machte, nicht überein.

Methylphosphorsäuren.

H. Schiff (1) untersuchte die Methylphosphorsäuren, die sich seiner Beobachtung nach bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid PO_2Cl_3 auf Holzgeist bilden (2). Bei Zusatz von Phosphoroxychlorid zu gewöhnlichem Holzgeist tritt starke Erhitzung ein, Dämpfe von Salzsäure und Chlormethyl entweichen und man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit, die vorzugsweise *Monomethylphosphorsäure* $P(C_2H_3)H_2O_8$ ($= C_2H_3O, 2\,HO, PO_5$) nebst etwas *Dimethylphosphorsäure* $P(C_2H_3)_2HO_8$ ($=2\,C_2H_3O, HO, PO_5$) enthält; letztere Säure bildet sich fast allein, wenn man zu kalt gehaltenem Phosphoroxychlorid, in einem mit aufwärts gerichteter Kühlröhre versehenen Kölbchen, Holzgeist tropfenweise zusetzt und jedesmal die Beendigung der dann nur schwachen Reaction abwartet ($PO_2Cl_3 + 3\,C_2H_4O_2 = P(C_2H_3)_2HO_8 + C_2H_3Cl + 2\,HCl$). Die *Dimethylphosphorsäure* bleibt nach dem Austreiben von Salzsäure und Holzgeist aus der rothen Flüs-

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 334; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 488; Chem. Centr. 1857, 761. — (2) Hinsichtlich der Einwirkung anderer Chloride auf Weingeist und Holzgeist giebt Schiff noch Folgendes an. Bei längerem Sieden einer Mischung von Arsenchlorür und Weingeist, so dafs das Verdampfende condensirt zurückfliefst, wird Chloräthyl entwickelt und bei dem Erkalten krystallisirt arsenige Säure. Eine analoge Zersetzung geht bei der Einwirkung der Chloride oder Oxychloride von Molybdän oder Wolfram auf Weingeist vor sich. Bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid PS_2Cl_3 auf Holzgeist entsteht eine Aethersäure, deren Barytsalz löslich ist, und welche bei dem Kochen der Lösung Methylmercaptan oder Schwefelmethyl bildet. Vgl. auch S. 101.

Methylphosphorsäuren. sigkeit durch mehrstündiges Erhitzen derselben auf 100° als Syrup zurück, der bei längerem Erhitzen zu Holzgeist und Phosphorsäure zerfällt, bei der trockenen Destillation auch Holzgeist nebst brennbaren Gasen giebt und nach starkem Aufschäumen Phosphorglas zurückläfst. Sie ist stark sauer, entwickelt mit Zink Wasserstoff, zersetzt die kohlens. Salze. Ihre wässerige Lösung wird bei dem Kochen leicht zersetzt, wobei sich Monomethylphosphorsäure zu bilden scheint; in Alkohol und in Aether ist sie löslich. Ihre Salze sind meistens ungefärbt, gröfstentheils ziemlich leicht löslich in Wasser (viel leichter löslich als die der folgenden Säure), wenig in Alkohol, nicht in Aether; ihre Lösungen lassen sich ohne Zersetzung nur in gelinder Wärme concentriren; sie enthalten fast alle mehrere Aeq. Krystallwasser. Das Baryumsalz bildet glimmerglänzende Blättchen, nach dem Trocknen bei 100° $P(C_2H_3)_2BaO_8$, das Strontiumsalz strahlig gruppirte Krystalllamellen mit 2 Aeq. Wasser, das Calciumsalz warzige Drusen, das Magnesium- und das Zinksalz gleichfalls in Wasser lösliche weifse Pulver; das Bleisalz wird aus der concentrirten Lösung durch Aether in Flocken gefällt und ist bei 150° getrocknet wasserfrei; in einer Lösung des Kalksalzes bringen Eisen- und Kupfersalze keine Fällung, Silber-, Quecksilber- und Kobaltsalze weifse Niederschläge hervor. — Die *Monomethylphosphorsäure* (die auch bei der Zersetzung des Phosphorsuperchlorids durch Methylalhohol unter energischer Einwirkung entsteht) bildet Salze, die ihrer geringeren Löslichkeit wegen sich von denen der vorhergehenden Säure leicht trennen lassen. Das Kalksalz schied sich bei dem Eindampfen der Lösung in glänzenden, an der Luft matt werdenden Blättchen $P(C_2H_3)Ca_2O_8 + 4HO$ aus; das Baryumsalz, welches wie die entsprechende Aethylverbindung in Wasser von 100° weniger löslich ist als in gelinde erwärmtem, krystallisirt bei 100° in glänzenden Blättern $P(C_2H_3)Ba_2O_8 + 4HO$.

Methylphosphorige Säure.

Schiff (1) untersuchte auch die Einwirkung des Phosphorchlorürs PCl_3 auf Holzgeist und die dabei sich bildende *methylphosphorige Säure* $P(C_2H_3)H_2O_6(= C_2H_3O, 2HO, PO_3)$. Bei tropfenweisem Zusatz von Phosphorchlorür zu Holzgeist erfolgt starke Einwirkung unter Wärmeentwicklung und Röthung der Flüssigkeit (reiner Holzgeist zeigt die Röthung nicht, welche hier, wie auch bei der Darstellung der Methylphosphorsäuren, auf einem Gehalt des Holzgeists an Kohlenwasserstoffen zu beruhen scheint); wird, wenn auf weiteren Zusatz von Phosphorchlorür Einwirkung nicht mehr bemerklich ist, die Flüssigkeit zur Verjagung der Salzsäure und des überschüssigen Holzgeists während einiger Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen, so bleibt ein fast farbloser, die (mono-)methylphosphorige Säure enthaltender Syrup. Die Bildung der letzteren erfolgt entsprechend der Gleichung : $PCl_3 + 3 C_2H_4O_2 = P(C_2H_3)H_2O_6 + 2 C_2H_3Cl + HCl$. Ihre Lösung läfst sich nicht zum Krystallisiren bringen (bei weiterer Concentration tritt Zersetzung zu Holzgeist und phosphoriger Säure ein), ist leicht mit Wasser und Weingeist, schwierig mit Aether mischbar. Ihre Salze, durch Einwirkung der wässerigen Säure auf kohlens. Salze darstellbar, werden bei stärkerem Erwärmen der Lösungen, auch bei längerem Stehen derselben bei gewöhnlicher Temperatur, zu Holzgeist und phosphorigs. Salz zersetzt; durch Eindampfen der Lösungen in gelinder Wärme (zweckmäfsig zuerst unter Zusatz eines compacten Stückes des kohlens. Salzes, von welchem später die concentrirte Flüssigkeit abgegossen wird) wurden sie als amorphe, bei dem Ritzen mit einem scharfen Körper krystallinisches Gefüge annehmende Massen erhalten; sie sind hygroscopisch, in Wasser leicht, in Weingeist weniger, in Aether nicht löslich; bei dem Erhitzen entwickeln sie Phosphorwasserstoff und Kohlenwasserstoffe und lassen sie einen aus

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 164; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 338; Chem. Centr. 1857, 864.

phosphors. Salz nebst etwas amorphem Phosphor bestehenden Rückstand. Das Calciumsalz wurde als $P(C_2H_3)HCaO_6 + 2HO$, das Baryumsalz wasserfrei als $P(C_2H_3)HBaO_6$ erhalten (die Darstellung eines 2 Aeq. Baryum enthaltenden Salzes durch Zusatz von Barytwasser zu einer Lösung dieses Salzes gelang nicht); das Bleisalz ist sehr leicht zersetzbar (schon bei 60° bis 80° entwickelt es Kohlenwasserstoffe).

Alkohol; Zersetzungen desselben.

Lieben (1) hat die Einwirkung des Chlors auf wässerigen Alkohol untersucht. Chlorgas wurde in 80procentigen Alkohol unter Vermeidung von Temperaturerhöhung geleitet und die saure Flüssigkeit mit mäfsig concentrirtem wässerigem Chlorcalcium geschüttelt; es schied sich ein Oel ab, welches nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium bei der Destillation gröfstentheils zwischen 170 und 185° überging. Aus dieser Portion wurde durch wiederholte fractionirte Rectification ein bei etwa 180° siedendes, angenehm und aromatisch riechendes Oel von 1,1383 spec. Gew. bei 14° dargestellt, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{12}Cl_2O_4$ entsprach und das die Dampfdichte 6,45 ergab (für eine Condensation auf 4 Vol. berechnet sich diese = 6,46); Lieben betrachtet diese Verbindung, an Stas' (2) Beobachtung der Bildung von Acetal bei Einwirkung von Chlor auf wässerigen Alkohol und an Wurtz' (3) Untersuchungen über das Acetal erinnernd, als *zweifach-gechlortes Acetal* $\left.\begin{matrix}C_4H_2Cl_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$; diese Verbindung wird durch wässeriges Kali nicht angegriffen, bei dem Erhitzen mit salpeters. Silber giebt sie einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber. Die unter 170° übergegangenen Portionen des öligen Products wurden vereinigt und in der Wärme

(1) Compt. rend. XLIV, 1345; Instit. 1857, 223; J. pr. Chem. LXXI, 438; Ann. Ch. Pharm. CIV, 114; Chem. Centr. 1857, 598. Ausführlich Ann. ch. phys. [3] LII, 313. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 698. — (3) Jahresber. f. 1856, 596 f.

Alkohol; Zersetzungen desselben.

mit Aetzkalilösung behandelt; es schied sich ein Oel ab, welches nach der Reinigung durch fractionirte Rectification angenehm ätherartig roch, das spec. Gew. 1,0195, die Dampfdichte 5,38, den Siedepunkt 150 bis 160° und die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}ClO_4$ ergab; Lieben betrachtet dasselbe als *einfach-gechlortes Acetal* $\left.\begin{matrix}C_4H_3Cl\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$. — Nach früheren Untersuchungen von Dumas, welche dieser an Lieben zur Veröffentlichung überliefs, giebt sehr concentrirter Alkohol bei der Einwirkung von Chlor einen Körper von der Zusammensetzung des *dreifach-gechlorten Acetals* $C_{12}H_{11}Cl_3O_4 = \left.\begin{matrix}C_4HCl_3\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$. — Lieben selbst fand, dafs nach Einwirkung von Chlor auf sehr verdünnten (44-procentigen) Alkohol, dessen Temperatur man steigen läfst, bei der Destillation Aldehyd, ameisens. Aethyl, essigs. Aethyl, Acetal und einfach-gechlortes Acetal übergehen, und dafs in dem sauren Rückstand aufser Salzsäure auch eine nicht flüchtige Säure, wahrscheinlich Glycolsäure, enthalten ist.

H. Bonnet (1) untersuchte die Einwirkung des Königswassers auf Alkohol. Wird aus reiner Salzsäure und Salpetersäurehydrat bereitetes Königswasser zu einem gleichen Volum 36grädigen Alkohols gesetzt, so zeigt sich erst nach 10 bis 15 Minuten Einwirkung, Bildung von Bläschen und Temperatursteigerung bis zum Kochen der Flüssigkeit. Hierbei verflüchtigen sich Aldehyd, Salpeteräther, ameisens. Aethyl, Chloral, Ameisensäure, vielleicht auch Chloroform (Chloräthyl liefs sich nicht nachweisen), unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickoxydul und Stickoxyd. Die rückständige Flüssigkeit giebt bei der Destillation Alkohol, Essigsäure, essigs. Aethyl, oxals. Aethyl, Acetal oder eine analoge bei 102° übergehende Flüssigkeit, und der dann noch

(1) Compt. rend. XLV, 886; Instit. 1857, 316; J. pr. Chem. LXXII, 460; Ann. Ch. Pharm. CIV, 337; Chem. Centr. 1857, 788.

Alkohol; Zersetzungen desselben.

bleibende Rückstand enthält Oxalsäure, Salpetersäure und Salzsäure, Oxyglycolsäure (?) und nicht weiter untersuchte verharzbare Substanzen.

Debus (1) hat seine Untersuchungen über die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol fortgesetzt. Er hatte schon in seiner früheren Abhandlung (2) einer aldehydartigen Substanz erwähnt, die er jetzt als *Glyoxal* bezeichnet und über welche er genauere Mittheilungen macht. Zur Isolirung des Glyoxals wird die syrupdicke Flüssigkeit, die nach dem Abdampfen der von dem ausgeschiedenen glyoxyls. Kalk getrennten alkoholischen Flüssigkeit bleibt (3), mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligs. Natron gemischt, wo sich nach einigen Stunden weifse Krystallkrusten einer Verbindung von Glyoxal mit zweifach-schwefligs. Natron ausscheiden. Diese Verbindung wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus der Lösung in möglichst wenig siedendem Wasser gereinigt; sie bildet kleine weifse harte, in Alkohol unlösliche Krystalle von der Zusammensetzung $C_4H_2O_4, 2(NaO, HO, 2SO_2) + 2HO$. Ihre wässerige Lösung färbt sich bei längerem Kochen gelblich; sie fällt essigs. Blei und Chlorbaryum; durch verdünnte Salz- und Schwefelsäure wird die Verbindung langsam unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt, durch heifse Salpetersäure rasch unter Bildung von Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt. Das Glyoxal kann aus dieser Verbindung nicht durch kohlens. Natron abgeschieden werden, sondern bei Zusatz des letzteren (auch einer zur Neutralisation der schwefligen Säure unzureichenden Menge) tritt Bräunung der Flüssigkeit und Ausscheidung eines dunkel gefärbten Niederschlages ein. Bei Mischung von Glyoxal mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligs. Ammoniak bilden sich unter Wärmeentwicklung weifse

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 20; Phil. Mag. [4] XIII, 39 u. 66; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 302; Chem. Centr. 1857, 558; Ann. ch. phys. [3] LII, 114. — (2) Jahresber. f. 1856, 560 f. — (3) Vgl. daselbst.

Alkohol; Zersetzungen desselben.

prismatische Krystalle einer Verbindung $C_4(NH_4)_2O_4$, $4 SO_2 + 2 HO$. Aus der Mischung concentrirter Lösungen von Chlorbaryum und der Verbindung von Glyoxal mit zweifach-schwefligs. Natron scheiden sich bei tagelangem Stehen harte Krystallkrusten einer Verbindung $C_4H_2O_4$, 2 (BaO, HO, $2 SO_2$) + 5 HO ab, die in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem ziemlich leicht löslich ist und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Wird eine Lösung dieser Verbindung mit einer zur Ausfällung des Baryts gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und die von dem schwefels. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit bei 100° abgedampft, so bleibt das Glyoxal $C_4H_2O_4$ als eine amorphe, durchsichtige, schwach gelbliche Masse, die an der Luft zerfliefst und sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löst. Bei Zusatz von einfach-essigs. Bleioxyd zu der wässerigen Lösung des Glyoxals tritt Trübung, bei nachherigem Zusatz von Ammoniak reichliche Bildung eines weifsen Niederschlags ein. Schwefelwasserstoff wirkt auf das Glyoxal ein; mit ammoniakalischem salpeters. Silberoxyd giebt es einen Silberspiegel. Bei dem Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Glyoxal scheidet sich Glyoxal-Ammoniak als weifser Niederschlag aus. Aetzalkalien verwandeln das Glyoxal schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen in glycols. Salz ($C_4H_2O_4 + CaO, HO = C_4H_3CaO_6$). Wird eine wässerige Lösung von Glyoxal mit wenig und sehr verdünnter Salpetersäure gemischt und bei 100° abgedampft, so bleibt ein aus Glyoxylsäure bestehender Rückstand ($C_4H_2O_4 + 2 O = C_4H_2O_6$); ist die Salpetersäure im Ueberschufs vorhanden, so geht auch in verdünnter Flüssigkeit das Glyoxal in Oxalsäure über ($C_4H_2O_4 + 4 O = C_4H_2O_8$). Die Glycolsäure wird nicht durch verdünnte, wohl aber durch concentrirte Salpetersäure zu Oxalsäure umgewandelt ($C_4H_4O_6 + 4 O = C_4H_2O_8 + 2 HO$). Debus nimmt jetzt für die Glyoxylsäure, deren Formel er zuerst (1)

(1) Jahresber. f. 1856, 561 f.

$= C_4H_4O_8$ genommen, die Formel $C_4H_2O_6$ und in den früher untersuchten Salzen noch 2HO an. Er betrachtet das Glyoxal $C_4H_2O_4$ als das Aldehyd des zweiatomigen Glycols $C_4H_6O_4$ (1), und bringt hiermit in Zusammenhang, dafs ersteres durch Sauerstoffzutritt zweibasische Säuren, Glyoxylsäure $C_4H_2O_6$ und dann Oxalsäure $C_4H_2O_8$, bildet. — Bezüglich Debus' Zusammenstellung der Formeln der Glycol- und der Glyoxylsäure mit denen anderer organischer Verbindungen und der von ihm hervorgehobenen Beziehungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Chloräthyl. Nach R. Williamson (2) bildet sich, wie bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf wasserfreie Schwefelsäure die Chlorwasserstoff-Schwefelsäure S_2HO_6Cl (3), so bei Einwirkung von Chloräthyl auf wasserfreie Schwefelsäure die entsprechende Aethylverbindung $S_2(C_4H_5)O_6Cl$. Diese Verbindung wird dargestellt durch Einschmelzen eines mit wasserfreier Schwefelsäure gefüllten dünnen Glasgefäfses in eine Chloräthyl enthaltende Röhre, Zerbrechen des ersteren Gefäfses durch Schütteln wo sich die wasserfreie Säure auflöst, Abdestilliren des überschüssigen Chloräthyls bei 15°, wo jene Verbindung als eine eigenthümlich stechend riechende, farblose ölartige Flüssigkeit zurückbleibt, die in Wasser untersinkt und sich darin langsam zu Salzsäure, Schwefelsäure und wahrscheinlich auch Aethylschwefelsäure zersetzt. Dieselbe Verbindung scheint auch bei Zusatz von wasserfreiem Alkohol zu Chlorschwefelsäure zu entstehen ($S_2O_4Cl_2 + C_4H_6O_2 = S_2(C_4H_5)O_6Cl$

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 694 und diesen Jahresber., S. 458 f. — (2) Chem. Soc. Qu. J. X, 97; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 73. — (3) Nach A. Williamson's Untersuchung; vgl. Jahresber. f. 1854, 307 f. R. Williamson fand die Bildung der Säure S_2HO_6Cl durch Zuleiten von trockenem Chlorwasserstoff zu wasserfreier Schwefelsäure bestätigt; er theilt noch bezüglich des von A. Williamson für diese Säure angegebenen Siedepunkts (145°) mit, dafs nach späteren Beobachtungen des Letzteren dieselbe sich bei längerem Sieden zu Schwefelsäurehydrat und Chlorschwefelsäure zersetzt ($2\,S_2HO_6Cl = S_2O_8H_2 + S_2O_4Cl_2$).

+ HCl). Eine analoge Methylverbindung bildet sich bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlormethyl. Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$ wirkt in verschlossenen Gefäfsen auf wasserfreie Schwefelsäure ein unter Wärmeentwickelung und Bildung einer erst farblosen, dann sich gelb und roth färbenden Flüssigkeit, die bei Zutritt der Luft rasch zersetzt wird.

Jodäthyl.

Für die gefahrlose Darstellung grofser Mengen Jodäthyl empfiehlt de Vrij (1), wasserfreien Alkohol unter starker Abkühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas zu sättigen, in einer Probe den Chlorwasserstoffgehalt zu bestimmen, in einer Retorte zu gepulvertem Jodkalium so viel des mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols zu setzen, als gerade zur Bildung von Chlorkalium nöthig ist, am anderen Tag das Jodäthyl abzudestilliren, zu waschen und zu rectificiren. In gleicher Weise läfst sich Jodmethyl leicht darstellen (bei dem Zusatz von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Holzgeist zu Jodkalium tritt sofort Einwirkung unter starker Erhitzung ein). Bromäthyl läfst sich leicht bereiten durch Destillation von 4 Th. gepulverten Bromkaliums mit 5 Th. einer Mischung aus 2 Th. Vitriolöl auf 1 Th. 96procentigen Alkohols. — Für die Darstellung des Jodäthyls aus Alkohol, Jod und Phosphor empfiehlt Walz (2) die von Reynoso (3) angegebenen Verhältnisse; er zieht die Anwendung von 80procentigem Alkohol der von stärkerem vor.

Bei Versuchen, ob sich durch Einwirkung von Jodäthyl auf wasserfreies wolframs. Silberoxyd wolframs. Aethyloxyd darstellen lasse, fand Göfsmann (4), dafs nach der Mischung beider Substanzen in einem verschlossenen Gefäfse schon bei gewöhnlicher Temperatur bald starke Erhitzung eintritt, unter Bildung von Jodsilber und Aether

(1) J. pharm. [3] XXXI, 169. — (2) N. Jahrb. Pharm. VIII, 274. — (3) Jahresber. f. 1856, 565. — (4) Ann. Ch. Pharm. CI, 218.

Jodäthyl. und Ausscheidung von freier Wolframsäure. — Ein ganz entsprechendes Verhalten zeigen nach H. B. Nason (1) molybdäns., arsenigs., arsens., antimons., zinns., bors. und tellurs. Silberoxyd bei der Einwirkung auf Jodäthyl, und nur die Energie der Einwirkung, die in einigen Fällen durch Erwärmen auf 100° unterstützt wurde, ergab sich verschieden. Bei Einwirkung von einfach- und von zweifach-chroms. Silberoxyd auf Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren, wo starke Temperaturerhöhung eintritt und Gefahr der Explosion vorhanden ist, wurde etwas Aldehyd gebildet. Schwefels. Silberoxyd bildet mit Jodäthyl in Glasröhren eingeschmolzen bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° schwefels. Aethyloxyd, Schwefelsilber unter denselben Umständen Schwefeläthyl, Schwefelcyansilber Schwefelcyanäthyl.

Schwefeläthyl. Für die Darstellung von Einfach-Schwefeläthyl fand es Hobson (2) am zweckmäfsigsten, Einfach-Schwefelkalium in alkoholischer Lösung mit einer äquivalenten Menge äthylschwefels. Kali's zu destilliren. Durch Behandeln des Schwefeläthyls mit verdünnter Salpetersäure, Erwärmen der Lösung im Wasserbad zur Austreibung eines Theils der überschüssigen Säure, Sättigen mit kohlens. Baryt, Eindampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Eindampfen des Auszuges wurde eine kleine Menge einer nicht krystallisirenden, Schwefel, Aethyl und Baryt enthaltenden, syrupdicken Flüssigkeit erhalten.

Schwefelcyanäthyl. Brüning (3) fand, dafs Schwefelcyanäthyl, mit wässerigem Kali in Glasröhren eingeschmolzen während mehrerer Tage auf 100° erhitzt, zu Zweifach-Schwefeläthyl wird unter gleichzeitiger Bildung von Cyankalium und

(1) Aus dessen Dissertation on the formation of Ether (Göttingen 1857) in Ann. Ch. Pharm. CIV, 126; J. pr. Chem. LXXIII, 184. — (2) Chem. Soc. Qu. J. X, 56; Ann. Ch. Pharm. CII, 74. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIV, 198; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 180; Chem. Centr. 1858, 160.

cyans. Kali, die sich in der wässerigen Flüssigkeit lösen ($2 C_4H_5CyS_2 + 2 KO = C_8H_{10}S_4 + KO, CyO + KCy$). Das Austreten des Cyans und die Zersetzung des sich bildenden cyans. Kali's erklären Löwig's Angabe (1), dafs sich bei dem Kochen des Schwefelcyanäthyls mit weingeistigem Kali Zweifach-Schwefeläthyl, Ammoniak und kohlens. Kali bilden.

Carbamins. Aethyl (Urethan).

Nach Cloëz (2) enthält der Alkohol, welcher wiederholt zum Umkrystallisiren des rohen cyans. Kali's gedient hat, Urethan (als aus solcher alkoholischer Mutterlauge das bei 100° Flüchtige abdestillirt wurde, schied sich der Rückstand in zwei Schichten, deren untere eine Lösung von anderthalbfach-kohlens. Kali war, während die obere bei dem Erkalten Krystalle von Urethan gab); die Bildung desselben erklärt Cloëz durch die Annahme, es sei zunächst aus dem cyans. Kali durch Einwirkung des wässerigen Alkohols zweifach-kohlens. Kali und Ammoniak entstanden und aus ersterem bei dem Erhitzen Kohlensäure frei geworden, welche im Moment des Freiwerdens Kohlensäureäther gebildet habe, der durch das Ammoniak zu Urethan umgewandelt worden sei. (Bei Versuchen, ob durch Erhitzen von zweifach-kohlens. Kali mit Alkohol in verschlossenen Gefäfsen Kohlensäureäther gebildet werde, fand stets Explosion statt.) — Nach Cloëz bildet sich Urethan, gleichzeitig mit Chlorammonium, auch bei monatelangem Stehen einer Lösung von Chlorcyan in wasserfreiem Aether bei gewöhnlicher Temperatur.

Aethylphosphorsäure.

Tuttle (3) fand es bestätigt (4), dafs die bei der Bereitung von Jodäthyl aus Alkohol, Phosphor und Jod nach dem Abdestilliren des Jodäthyls rückständige syrupdicke Flüssigkeit Aethylphosphorsäure $C_4H_5O, 2HO, PO_5$ ent-

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 775. — (2) Instit. 1857, 207; Ann. Ch. Pharm. CIV, 328. — (3) Ann. Ch. Pharm. CI, 290; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 506; Chem. Centr. 1857, 400. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 565.

hält; durch Neutralisiren der verdünnten Flüssigkeit mit kohlens. Baryt und Fällen mit Alkohol stellte er äthylphosphors. Baryt, bei 100⁰ getrocknet C_4H_5O, $2 BaO$, PO_5, dar.

Amylverbindungen.

Ueber die Darstellung des *Amylens* $C_{10}H_{10}$, von welchem als anästhesirend wirkendem Mittel grofse aber nicht eben so begründete Hoffnungen gehegt wurden, haben Sicherer (1), Reinsch (2), Duroy (3) Mittheilungen gemacht; T. und H. Smith (4) über die Darstellung des gleichfalls als anästhesirendes Mittel empfohlenen *Amylwasserstoffs* $C_{10}H_{12}$, nach Frankland's Verfahren (5) aber mit Anwendung kupferner Gefäfse statt Glasröhren.

Cyanamyl.

A. Wurtz (6) stellt das *Cyanamyl* dar durch Zersetzung von Jodamyl mit Cyankalium nach dem von Williamson (7) angegebenen Verfahren. Da das käufliche Cyankalium nicht rein genug ist, so bediente sich Wurtz des durch Glühen von Blutlaugensalz in verschlossenen Gefäfsen erhaltenen Products. Die reines Cyankalium enthaltende schwarze Masse wird fein zerrieben in einem Kolben mit dem 5- bis 6fachen Gewicht Alkohol und mit einer zur Zersetzung von allem Cyankalium ungenügenden Menge von Jodamyl in der Art im Sieden erhalten, dafs die sich verdichtenden Dämpfe wieder zurückfliefsen. Man hört mit dem Kochen auf, wenn die ätherartige Flüssigkeit, welche durch Wasser aus der alkoholischen Lösung abgeschieden wird, kein Jod mehr enthält, was sich leicht erkennen läfst, indem man einen Tropfen dieser Flüssigkeit an dem Rande einer umgestülpten Proberöhre verbrennt; der kleinste Jodgehalt giebt sich an der braunen Färbung des sich verflüchtigenden Antheils zu erkennen. Nach

(1) Dingl. pol. J. CXLIV, 78. — (2) N. Jahrb. Pharm. VIII, 1. — (3) J. pharm. [3] XXXI, 323; J. pr. Chem. LXXI, 513; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 258. — (4) Pharm. J. Trans. XVI, 604; J. pharm. [3] XXXII, 204. — (5) Jahresber. f. 1850, 481. — (6) In der S. 351 angef. Abhandl. — (7) Jahresber. f. 1853, 499.

beendigter Zersetzung fällt man das Cyanamyl mit Wasser aus, entwässert es mit Chlorcalcium und rectificirt. Der gröfste Theil geht bei 155° über. Das Cyanamyl zeigt, wie alle Abkömmlinge des Amylalkohols, ein optisches Drehungsvermögen nach rechts; auf eine Länge von 200mm bewirkt es eine Ablenkung des rothen Strahls um 3°,17. — Ueber die daraus gewonnene Capronsäure vgl. S. 351.

Cetylverbindungen.

Heintz (1) hat bei Gelegenheit von Versuchen zur Darstellung von Cyancetyl und dessen Umwandlung in Margarinsäure (vgl. S. 355) die Beobachtung gemacht, dafs das *Chlorcetyl* weder durch Einwirkung von Salzsäure noch von Schwefelsäure und Chlornatrium auf Aethal erhalten werden kann. Das durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aethal nach Dumas erhaltene Chlorcetyl zersetzt sich weder mit Cyankalium, noch mit Cyanquecksilber oder Cyansilber in der Art, dafs dadurch Cyancetyl mit Vortheil dargestellt werden könnte. Selbst bei mehrtägigem Erhitzen von Chlorcetyl mit Cyansilber im Papin'schen Topfe erzeugt sich nur wenig Cyancetyl. Bei längerer Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aethal entsteht (auch bei Gegenwart von Chlornatrium) ein zwischen 50 und 56° schmelzender Körper, welcher ein Gemenge von Cetyläther und dem Aldehyd der Palmitinsäure zu sein scheint. Die reichlichste Ausbeute von *cetylschwefels. Kali* erhält man durch Mischung von Schwefelsäure und Aethal in möglichst niedriger Temperatur (bei dem Schmelzpunkt des letzteren), baldiges Lösen der Mischung in Alkohol und Sättigen mit Kali, wie schon Köhler (Jahresber. f. 1856, 579) angiebt. Aus diesem Salze gewinnt man (unreines) *Cyancetyl* durch inniges Zusammenreiben desselben mit etwa 1/3 (kalifreiem) Cyankalium, unter Zusatz von etwas Alkohol und Erhitzen des unter der Luftpumpe getrockneten Gemisches auf 180 bis 200°. Beim Behandeln mit Aether löst sich Cyancetyl neben

(1) In der S. 355 angef. Abhandl.

Cetylverbindungen.

einem krystallisirbaren, bei 55°,1 schmelzenden Körper, welchen Heintz für ein Gemenge von Cetyläther mit Palmitylaldehyd hält und welcher sich theilweise beim Erkalten der concentrirten Lösung, theilweise auf Zusatz von absolutem Alkohol abscheidet. Nach Heintz ist das Cyancetyl ein flüssiger Körper, Köhler gab an, es schmelze bei 53°, und Becker (1) beschreibt das von ihm dargestellte (unreine) Cyancetyl als in Aether und heifsem Weingeist leicht löslich, bei gelindem Erwärmen schmelzbar und undeutlich krystallinisch erstarrend.

G. Becker (2) hat über einige s. g. gemischte Aether und zusammengesetzte Aether des Cetyls Folgendes mitgetheilt. Durch Lösen von Natriumalkoholat $C_4H_5NaO_2$ oder Natriumamylat $C_{10}H_{11}NaO_2$ in Weingeist oder Amylalkohol, Kochen der Lösungen mit Jodcetyl bis keine Ausscheidung von Jodnatrium mehr zu bemerken war, Entfernen der fremden Bestandtheile durch Destillation und Waschen mit Wasser, und Umkrystallisiren der gemischten Aether aus Weingeist wurden erhalten *Aethylcetyläther* $C_{36}H_{38}O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{32}H_{33} \end{matrix}\right\} O_2$ in Blättchen, die in Alkohol und in Aether leicht löslich sind und bei 20° schmelzen, und *Amylcetyläther* $C_{42}H_{44}O_2$ in ähnlichen, bei 30° schmelzenden Blättchen. *Essigs. Cetyl* $C_{36}H_{36}O_4$ wurde bei dem Behandeln des Cetylalkohols mit Essigsäure und Salzsäure oder mit Essigsäure und Schwefelsäure gebildet, aus der Mischung durch Wasser gefällt und durch Lösen in Aether und Verdunsten der Lösung rein erhalten; es scheidet sich als ölartige, in der Kälte später nadelförmig-krystallinisch erstarrende und dann bei 18°,5 schmelzende Masse ab. *Benzoës. Cetyl* $C_{46}H_{38}O_4$ wurde erhalten durch Erwärmen äquivalenter Mengen Chlorbenzoyl und Cetylalkohol so lange sich Salzsäure entwickelte, Lösen des Rückstandes in Aether, Fäl-

(1) In der S. 354 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 219; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 496; Chem. Centr. 1857, 541.

len der Lösung mit Weingeist; es bildet krystallinische Schuppen, die in Aether leicht, in Weingeist schwer löslich sind und bei 30° schmelzen.

Phenylverbindungen.

Wir stellen in dem Folgenden die Untersuchungen zusammen, welche über Verbindungen angestellt worden sind, die sich von dem Phenol ableiten oder zu ihm in naher Beziehung stehen (1).

(1) Bei seinen Untersuchungen über die Darstellung des Phenols (der Carbolsäure) aus Steinkohlentheer hatte Runge (Pogg. Ann. XXXI, 70; Berzelius' Jahresber. XV, 428) noch zwei, als *Rosolsäure* und *Brunolsäure* bezeichnete Substanzen unterschieden. Es mag, was jetzt angestellte Untersuchungen hierüber ergeben haben, hier angeführt werden. S. Tschelnitz (Wien. Acad. Ber. XXIII, 269; Dingl. pol. J. CXLIV, 467; J. pr. Chem. LXXI, 416) hat über das Vorkommen der Rosolsäure im Steinkohlentheer (von einer Fabrik zu St. Veit bei Wien) Folgendes mitgetheilt. Bei mehrmonatlichem Stehenlassen von schwerem Theeröl mit überschüssiger Kalkmilch an einem warmen Orte bildete sich eine intensiv roth gefärbte ausgetrocknete Masse, welche den Geruch des Theeröls fast ganz verloren hatte. Diese wurde zur Abscheidung der Rosolsäure im gepulverten Zustande mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die in bräunlich-rothen Häutchen mit öligen Substanzen auf der Oberfläche sich abscheidende Substanz wurde mit Wasser so lange gekocht, als sich noch ölige Körper verflüchtigten, dann abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit Weingeist behandelt, welcher Rosolsäure und Brunolsäure auflöste. Diese alkoholische Lösung gab mit Alkalien dunkelviolette, mit Kalk schön rosenrothe Flüssigkeiten. Versetzt man die letztere, aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Kalkmilch erhaltene, schön rosenrothe Flüssigkeit nach dem Abfiltriren mit Essigsäure und wiederholt diefs Verfahren mit der ausgeschiedenen Rosolsäure so lange, als noch ein brauner Rückstand von Brunolsäure bemerkbar ist, so erhält man die Rosolsäure, welche auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen und Trocknen in weingeistiger Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Oder man verdampft die Lösung des rosols. Kalks etwas, vermischt mit Alkohol, läfst krystallisiren und zersetzt den durch wiederholtes Lösen in Wasser und Abdampfen gereinigten rosols. Kalk mit Essigsäure. Die Rosolsäure ist eine orangerothe harzähnliche Masse, welche in der Wärme weich wird, in Wasser unlöslich, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether ist. Die prachtvoll rothen Verbindungen der Rosolsäure mit Alkalien und mit Kalk sind ebenfalls in Wasser löslich. Da die Farbe des rosols. Kalks, längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt, allmälig an Feuer verliert und in ein

Phenyl-wasserstoff (Benzol).

In dem leichten Steinkohlentheeröl, in welchem bekanntlich Benzol $C_{12}H_6$ und Homologe desselben enthalten sind, fand A. H. Church (1) stets auch einen mit dem Benzol isomeren aber erst bei 97° siedenden Kohlenwasserstoff, welchen er als *Parabenzol* bezeichnet. Dieses siedet im reinen Zustande constant bei 97°,5, wird bei — 20° noch nicht fest, riecht schwach lauchartig und unangenehmer als reines Benzol. Durch allmäliges Eintragen von Parabenzol in kalt gehaltene reine Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., späteren Zusatz von Wasser zu der Lösung, Waschen und Trocknen des sich ausscheidenden schweren Oels wurde ein Nitrosubstitutionsproduct erhalten, welches dem aus gewöhnlichem Benzol dargestellten Nitrobenzol ähnlich roch und auch den Siedepunkt des letzteren (213°) constant zeigte; auch die durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Parabenzol erhaltene Substanz, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt, zeigte denselben Schmelzpunkt (88°) und Erstarrungspunkt (86°), wie aus gewöhnlichem Benzol dargestelltes und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigtes Dinitrobenzol (2). Die durch Einwirkung von 4 Volumen rauchender Schwefel-

fahles Roth übergeht, so bietet sich keine Aussicht für die Verwendung der Rosolsäure in den Künsten und Gewerben. — Nach einer nur in kurzem Auszug (Chem. Gaz. 1858, 20) bekannt gewordenen Untersuchung von R. A. Smith wäre die Rosolsäure ein Oxydationsproduct des Phenols, mit der Formel $C_{12}H_6O_3$ oder $C_{24}H_{12}O_6$, und lasse sie sich aus Phenol durch Oxydation desselben in verschiedener Weise leicht erhalten. Nach Smith ist die gereinigte Rosolsäure ein dunkles Harz, welches mit Salpetersäure behandelt Pikrinsäure liefert; sie bildet mit Basen Salze, die bei einem Ueberschuſs von Base schöne Färbung zeigen, deren Färbung aber bei dem Entziehen dieses Ueberschusses, auch durch die Kohlensäure der Luft zerstört wird. Auch Smith ist der Ansicht, eine technische Anwendung der Rosolsäure sei nicht zu hoffen. — (1) Phil. Mag. [4] XIII, 415; Ann. Ch. Pharm. CIV, 111; J. pr. Chem. LXXII, 124; Chem. Centr. 1857, 927; Instit. 1857, 311. — (2) Nur aus Alkohol umkrystallisirtes Dinitrobenzol ergab den Schmelzpunkt 85°,5, den Erstarrungspunkt 83°,5.

Phenylwasserstoff (Benzol).

säure auf 1 Volum Parabenzol gebildete Sulfosäure ergab hingegen Unterschiede von der gewöhnlichen Sulfobenzolsäure (Sulfophenylsäure). Das Barytsalz der ersteren liefs sich nur als eine gummiartige, kaum Spuren von Krystallisation zeigende, in Aether unlösliche, in wasserfreiem Alhol nur sehr wenig lösliche Masse (mit einem der Formel $C_{12}H_5Ba\ 2\ SO_3$ entsprechenden Baryumgehalt) erhalten, das aus dem Barytsalz durch Zersetzung mit schwefels. Kupferoxyd dargestellte, in Wasser sehr leicht lösliche Kupfersalz nur als eine durchscheinende amorphe bläuliche Masse (unter 100° getrocknet $C_{12}H_5Cu\ 2\ SO_3$), und die aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene freie Säure krystallisirte schwierig in kleinen, nur wenig zerfliefslichen Prismen (das Barytsalz der gewöhnlichen Sulfobenzolsäure krystallisirt in perlglänzenden Blättchen, ihr Kupfersalz bildet weniger lösliche und erst gegen 170° wasserfrei werdende Krystalle, die freie Säure bildet zerfliefsliche Krystalle). — Church erinnert bezüglich der Existenz isomerer Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} noch daran, dafs aus Kümmelöl oder Steinkohlentheer bereitetes Cymol nach seiner Bestimmung (1) bei 170°,7 siedet, während der Siedepunkt des durch Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf Campher dargestellten isomeren Camphogens bei etwa 175° liegt, und er fügt Gerhardt's Wahrnehmung, dafs das Cymol nach Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme und Abscheiden mittelst Wasser den Geruch des Camphogens zeigt, die Beobachtung hinzu, dafs es dann auch den Siedepunkt des letzteren (175 bis 176°) hat.

Bromphenyl (Brombenzol).

Nach A. Couper (2) bildet sich bei Einwirkung von Bromdampf auf siedendes Benzol unter Bromwasserstoffentwickelung Brombenzol und dann Dibrombenzol. Das *Brom-*

(1) Jahresber. f. 1855, 634. — (2) Ann. ch. phys. [3] LII, 309; im Ausz. Compt. rend. XLV, 230; Instit. 1857, 276; Ann. Ch. Pharm. CIV, 225; J. pr. Chem. LXXII, 381; Chem. Centr. 1857, 690.

Bromphenyl (Brombenzol). *benzol* (Bromphenyl) $C_{12}H_5Br$ geht bei 150° über; es ist eine farblose, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei — 20° noch nicht erstarrt und deren Dampfdichte = 5,631 gefunden wurde (berechnet 5,424); auf essigs. Silber wirkt es bei 200° kaum ein; bei dem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure wird es zu einer unter 90° schmelzbaren, unzersetzt verflüchtigbaren, krystallinischen Substanz $C_{12}H_4(NO_4)Br$; seine Lösung in rauchender Schwefelsäure giebt bei dem Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft leicht zerfliefsliche Krystalle von *Sulfobrombenzolsäure*, deren Ammoniaksalz $C_{12}H_4Br(NH_4)$ 2 SO_3 krystallinisch und in Wasser fast unlöslich ist. Das bei längerer Einwirkung von überschüssigem Brom auf Brombenzol sich bildende *Dibrombenzol* $C_{12}H_4Br_2$ scheidet sich in Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden; es krystallisirt in schief-rhombischen Prismen, schmilzt bei 89°, destillirt ohne Zersetzung bei 219°; es wirkt, doch nur sehr langsam, auf essigs. Silber ein, wahrscheinlich unter Bildung des zweifach-essigs. Aethers des Phenyl-Glycols, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_4 \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4$.

Chlorphenyl. Nach L. Hutchings (1) wirken rauchende Schwefelsäure und Chlorphenyl (2), bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, allmälig auf einander ein, und bei Behandlung der resultirenden Flüssigkeit mit überschüssiger Kalkmilch wird ein lösliches Kalksalz der *Sulfochlorbenzolsäure* erhalten, das in dünnen Tafeln von der Zusammensetzung $C_{12}H_4ClCaS_2O_6$ krystallisirt.

Cyanphenyl (Benzonitril). Ueber die schon im Jahresber. f. 1856, 465 mitgetheilte Bildung von Benzonitril hat H. Schiff (3) weitere Angaben veröffentlicht. Die durch Destillation von Chlorbenzoyl

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 102; J. pr. Chem. LXXIII, 60. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 604. — (3) Aus dessen Inaugural-Dissertation (Göttingen 1857) in J. pr. Chem. LXX, 280; Chem. Centr. 1857, 228; Ann. Ch. Pharm. CI, 93.

mit Schwefelcyankalium erhaltene braungelbe Flüssigkeit wird zur Entfernung von Benzoësäure wiederholt mit alkalischem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wo bei 190° und darüber reines Benzonitril übergeht. Das Rectificat unter 190° enthält Schwefelkohlenstoff. Bei 4stündigem Sieden von cyans. Kali mit Chlorbenzoyl erhält man eine braune breiartige Masse, welche bei der trockenen Destillation ebenfalls, jedoch weniger Benzonitril liefert. Auch bei dem Erhitzen von cyans. Kali oder Schwefelcyankalium mit wasserfreier Benzoësäure bildet sich etwas Benzonitril. Schwefel löst sich beim Erhitzen in Benzonitril auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in flachen Prismen.

Allophans. Phenyl.

D. K. Tuttle (1) stellte das allophans. Phenyl, $C_4H_3(C_{12}H_5)N_2O_6$, dar. Es bildet sich, entsprechend den anderen Aethern dieser Säure, durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in vollkommen wasserfreies Phenol. Die taigig gewordene Masse wird nach dem Entweichen der überschüssigen Cyansäure mit heifsem Alkohol behandelt und die Lösung von etwas gebildetem Ammelid abfiltrirt. Der Aether scheidet sich in feinen, fettig anzufühlenden Krystallen ab, welche geruch- und geschmacklos und unlöslich in kaltem Wasser sind. Der Aether zerfällt schon unter 150° zu Phenol und Cyanursäure; mit alkoholischer Kalilösung entsteht schon in der Kälte krystallinisches allophans. Kali, mit Barytwasser allophans. Baryt.

Nitrophenol (Nitrophensäure).

Ueber das Nitrophenol $C_{12}H_5(NO_4)O_2$ haben A. W. Hofmann und Fritzsche Mittheilungen gemacht.

Hofmann hatte das Nitrophenol schon früher (2) durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Mischung von Anilin und Salpetersäure erhalten. Wie er jetzt mittheilt (3), bildet sich dieselbe Verbindung auch bei der Destillation von

(1) In dessen Inaugural-Dissertation (Göttingen 1857), 25. — (2) Jahresber. f. 1850, 440. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIII, 347; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 76; Chem. Centr. 1857, 951.

Nitrophenol (Nitrophensäure).

Anilin mit verdünnter Salpetersäure, doch stets nur in geringer Menge, da durch weiter vorschreitende Zersetzung Di- und Trinitrophenol entstehen. Aus Phenol läfst sich das Nitrophenol direct erhalten durch Mischung mittelst einer Kältemischung abgekühlter kleiner Mengen von Phenol und stärkster Salpetersäure, sofortigen Zusatz von Wasser, Destillation des Gemenges von Wasser, Oel und Harz; oder sicherer, wenn auch nur in kleiner Menge, durch Destillation von mit Wasser bis zur Entstehung einer homogenen Flüssigkeit gemischtem Phenol mit gewöhnlicher Salpetersäure, wo plötzlich eine Reaction unter Bräunung der Flüssigkeit in der Retorte und Ausscheidung eines Harzes eintritt und dann mit den Wasserdämpfen gelbe Tropfen von Nitrophenol übergehen, die bald krystallinisch erstarren. Das Nitrophenol, für welches aus Anilin wie aus Phenol dargestellt die Zusammensetzung $C_{12}H_5(NO_4)O_2$ gefunden wurde, riecht aromatisch und nicht unangenehm, schmilzt bei 42° zu einem farblosen, erst bei 26° wieder erstarrenden Oel, siedet bei 216°, löst sich nur wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether (bei langsamem Verdunsten der beiden letzteren Lösungen krystallisirt es in gelben Nadeln). Seine Lösungen reagiren sauer. Mit Kali, Natron oder Ammoniak bildet es prächtig scharlachrothe Verbindungen, die in einem Ueberschusse von Alkali schwer löslich, in reinem Wasser sehr leicht löslich sind. Die Natriumverbindung — dargestellt durch Zusatz von überschüssigem Natron zu der Säure, Aussetzen der Verbindung an die Luft bis zur Umwandlung des überschüssigen Natrons in kohlens. Salz, Umkrystallisiren aus wasserfreiem Alkohol — ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_4(NO_4)NaO_2$; ihre Lösung wird durch Chlorbaryum nicht gefällt, giebt mit essigs. Bleioxyd und Quecksilberchlorid orangerothe Niederschläge, mit Silberlösung eine tief-orangerothe, gallertartige und schwer auszuwaschende, auch in Wasser ziemlich lösliche Fällung $C_{12}H_4(NO_4)AgO_2$. — Die ammoniakalische Lösung des Nitrophenols wird von

Nitrophenol (Nitrophensäure).

Schwefelwasserstoff nur schwierig und langsam angegriffen; rasch und leicht geht aber die Einwirkung in einer Lösung in Kali oder Natron vor sich, unter Abscheidung von Schwefel und Bildung einer in weifsen Nadeln krystallisirenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Substanz, welche gleichzeitig schwach saure und schwach basische Eigenschaften zeigt, leicht zersetzbar ist und an der Luft, namentlich wenn in Lösung befindlich, sich rasch schwärzt; diese Substanz ist offenbar *Amidophenol* $C_{12}H_7NO_2$ = $C_{12}H_5(NH_2)O_2$.

Fritzsche hatte vor längerer Zeit (1) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo einen flüchtigen gelben krystallisirbaren Körper erhalten, welchen er später als Nitrophenol erkannte; er hat über letzteres eine ausführlichere Untersuchung angestellt (2), welche zu folgenden Resultaten führte. Das Nitrophenol wird sicher erhalten durch Lösen von 2 Th. reinen Phenols in 100 Th. heifsen Wassers, Zusatz von 3 Th. rauchender Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. zu der heifsen Lösung, und Destilliren (bei dem Erhitzen tritt lebhafte Einwirkung unter Entwicklung rother Dämpfe und Ausscheidung einer harzartigen Substanz ein, die in der Flüssigkeit untersinkend diese stofsweifse sieden läfst; Fritzsche nimmt die Destillation in einem Platinapparat vor); das Nitrophenol geht in ölartigen, im Kühlrohr krystallinisch erstarrenden Tropfen über; später erhält man als Destillat eine wässerige Lösung desselben, deren erste Portionen bei dem Erkalten auf 0° Krystallnadeln von Nitrophenol abscheiden (3). Das von der zu-

(1) Bulletin scientifique de St. Pétersbourg V, 159; J. pr. Chem. XVI, 508; Berzelius' Jahresber. XX, 417. — (2) Petersb. Acad. Bull. XVI, 11; J. pr. Chem. LXXIII, 293; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 171. — (3) Bei sehr lange fortgesetzter Destillation, namentlich wenn etwas mehr Salpetersäure angewendet worden war, geht zuletzt mit den Wasserdämpfen etwas Dinitrophenol über; letzteres ist auch in kleiner Menge im Rückstand enthalten. Dieser entwickelt bei dem Uebersättigen mit Aetzalkalien reichlich Ammoniak, dessen Stickstoff aus der Salpetersäure

Nitrophenol (Nitrophensäure).

gleich übergegangenen Flüssigkeit abfiltrirte Nitrophenol wird von ersterer getrennt, durch nochmaliges Destilliren mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt. Fritzsche erhielt es so als eine hellgelbe krystallinische, aromatisch und an gebrannten Zucker erinnernd riechende, süfs und aromatisch schmeckende, bei 45° schmelzende und bei derselben Temperatur krystallinisch erstarrende, bei 214° siedende Substanz, die in kaltem Wasser wenig, in heifsem reichlicher, in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist. Er fand die Zusammensetzung $C_{12}H_5(NO_4)O_2$ bestätigt. Die Salze des Nitrophenols sind scharlachroth oder orangefarben; das Salz desselben Metalls kann, je nach dem Wassergehalt, die eine und die andere Farbe zeigen. Bei dem Uebergiefsen von Nitrophenol mit überschüssigen Alkalien scheidet sich die Natriumverbindung scharlachroth, die Kalium- und die Ammoniumverbindung orangefarben aus. — Eine Lösung von Nitrophenol in warmem wässerigem Ammoniak erstarrt bei dem Erkalten zu einer orangegelben blätterigen Krystallmasse, die, wenn noch feucht der Luft dargeboten, alsbald Ammoniak entwickelt; besser gelingt es, dieses Salz im trockenen Zustand zu erhalten, wenn man trockenes Ammoniakgas zu einer Lösung von Nitrophenol in Aether leitet, wo es sich in blätterigen Krystallen ausscheidet, die nach raschem Abwaschen mit Aether und Auspressen zwischen Fliefspapier sich in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahren lassen. Die Kaliumverbindung krystallisirt aus einer Auflösung von überschüssigem Nitrophenol in einer Lösung von Aetzkali in 90procentigem Alkohol bei dem Erkalten der concentrirten Flüssigkeit in orangerothen flachen

stammt. In dem Destillat ist auch Cyanwasserstoff enthalten. Fritzsche theilt ferner noch mit, dafs neben Nitrophenol eine damit isomere krystallinische, aber nicht flüchtige Säure entsteht, über welche er später Näheres angeben wird, und eine den Humussäuren nahestehende amorphe Substanz.

Nitrophenol (Nitrophensäure).

Nadeln $C_{12}H_4(NO_4)KO_2 + HO$, die bei 120 bis 130° unter Verlust des Wassers tiefroth werden; auch nach dem von Hofmann für das Natriumsalz angegebenen Verfahren (S. 452) läfst sich das Kaliumsalz darstellen, und wurde es auch so in feinen orangefarbenen Nadeln erhalten. Das Natriumsalz wurde nur in scharlachrothen, nicht in orangefarbenen Krystallen erhalten. Durch Kochen einer wässerigen Lösung von Aetzbaryt mit überschüssigem Nitrophenol bis zum Entweichen des Ueberschusses des letzteren und Filtriren der Flüssigkeit wurden bei dem Erkalten der letzteren scharlachrothe Krystalltafeln der Baryumverbindung $C_{12}H_4(NO_4)BaO_2$ erhalten. Die in gleicher Weise dargestellte Strontiumverbindung bildet orangefarbene Krystalle $C_{12}H_4(NO_4)SrO_2 + 3HO$; die Calciumverbindung orangefarbene Nadeln $C_{12}H_4(NO_4)CaO_2 + HO$ oder Tafeln $C_{12}H_4(NO_4)CaO_2 + 4HO$, welche bei dem Entwässern rothe Farbe annehmen. Caustische Magnesia giebt bei dem Kochen mit Nitrophenol eine rothe Lösung und diese nadelförmige Krystalle; aus Magnesia alba wird bei dem Kochen mit Nitrophenol nur ein Theil der in ihr enthaltenen Kohlensäure ausgetrieben. Die aus löslichen Nitrophenolverbindungen durch Zink-, Kupfer- und Bleisalze gefällten Niederschläge zersetzen sich alsbald unter Abscheidung von Nitrophenol. Der durch salpeters. Silber in concentrirteren Lösungen hervorgebrachte tief-orangerothe Niederschlag besteht zuerst aus mikroscopischen Nadeln, die sich aber in Berührung mit der Flüssigkeit bald zu einem aus etwas dickeren Krystallen bestehenden Pulver umwandeln; durch Mischung einer verdünnten Lösung von salpeters. Silber mit einer Lösung von Nitrophenol in einem kleinen Ueberschufs von Ammoniak erhielt Fritzsche zuerst eine Ausscheidung tiefrother langer Nadeln, zwischen welchen allmälig orangefarbene Prismen entstanden, und zuletzt wurde alles Ausgeschiedene zu körnigen Krystallen; in beiden Modificationen ist das Salz wasserfrei, $C_{12}H_4(NO_4)AgO_2$. Die Aethylverbindung des Nitrophenols wurde dargestellt

durch Zersetzen des Silbersalzes mittelst Jodäthyl, Ausziehen des Gemenges mit Aether, Eindampfen des ätherischen Auszugs und Destillation der rückständig bleibenden braunen ölartigen Flüssigkeit, wo jene Aethylverbindung als eine fast geruchlose weingelbe Flüssigkeit überging, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich ist und bei dem Kochen mit Kali nur schwierig zersetzt wird.

Trinitrophenol (Pikrinsäure).

J. Fritzsche (1) hat gefunden, dafs Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen bestimmte Verbindungen eingeht. Reines Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 10 pC. Pikrinsäure; aus einer heifs gesättigten Lösung erhält man eine reichliche Krystallisation glänzender hellgelber Krystalle einer Verbindung gleicher Aequivalente von Pikrinsäure und Benzol, $C_{12}H_{3}(NO_{4})_{3}O_{2} + C_{12}H_{6}$, welche in einer Atmosphäre von Benzol durchsichtig bleibt, an der Luft aber augenblicklich Benzol verliert, indem auf der Oberfläche der Krystalle allmälig tiefer eindringende, meist gelbe matte Flecken entstehen, bis zuletzt ein durch gelinden Druck leicht zerfallendes Aggregat kleiner Krystalle von Pikrinsäure bleibt. Nach Socoloff's Bestimmung gehören die Krystalle dieser Verbindung dem rhombischen System an (vorherrschend ist an den Combinationen $\infty P \,.\, \mathring{\bar{P}}\infty$). Die Verbindung schmilzt zwischen 85 und 90° zu einem hellgelben Liquidum; in Alkohol und Aether ist sie ohne Zersetzung löslich, jedoch nicht daraus umkrystallisirbar. Wasser entzieht derselben Pikrinsäure, in der Siedehitze unter Verflüchtigung von allem Benzol. — Eine Verbindung von 1 Aeq. Naphtalin mit 1 Aeq. Pikrinsäure scheidet sich beim Erkalten einer alkoholischen Lösung beider in goldgelben Nadeln aus, welche nach dem Abspülen mit wenig Alkohol und Pressen zwischen Papier an der Luft getrocknet werden können. Vermischt man kalt gesättigte alkoholische

(1) Petersb. Acad. Bull. XVI, 150; J. pr. Chem. LXXIII, 282; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 177.

Trinitrophenol (Pikrinsäure).

Auflösungen von Naphtalin und Pikrinsäure, so scheidet sich die Verbindung ebenfalls, aber in feineren Krystallen aus. Auch Benzol kann zur Darstellung der Naphtalinpikrinsäure als Lösungsmittel verwendet werden. Die Verbindung schmilzt bei 149°; sie ist in Alkohol, Aether und Benzol ohne Zersetzung löslich; von Wasser wird sie auch in der Siedehitze nur langsam zersetzt. — Fritzsche hat ferner Verbindungen von Pikrinsäure mit einigen anderen im Steinkohlentheeröl, und zwar in dem bei höherer Temperatur übergehenden Antheil desselben, enthaltenen Kohlenwasserstoffen dargestellt. Eine Lösung von einem dieser Kohlenwasserstoffe und von überschüssiger Pikrinsäure in kochendem Benzol lieferte beim Erkalten tief rubinrothe Krystalle, welche nach Kokscharoff rechtwinkelige, wahrscheinlich quadratische Prismen mit gerader Endfläche sind. Die Krystalle werden von Alkohol, Aether und von Wasser unter Auflösung der Pikrinsäure und Rücklassung des Kohlenwasserstoffs zersetzt. Die Verbindung schmilzt bei etwa 170°, der Kohlenwasserstoff ungefähr bei 212°, die Pikrinsäure bei 120 bis 125°. Die Analyse der Verbindung, — wobei sowohl die Menge des bei Behandlung mit Ammoniak sich bildenden pikrins. Ammoniaks und des ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffs, wie auch der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der ganzen Verbindung bestimmt wurde — führte zur Formel $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + C_{28}H_{10}$, womit die Analyse des Kohlenwasserstoffs für sich in Einklang steht. Fritzsche erwähnt, dafs dieser Kohlenwasserstoff von dem ihm sonst ähnlichen Laurent'schen *Pyren*, aufser in der Zusammensetzung, durch seinen viel höheren Schmelzpunkt abweiche. Wie Naphtalin $C_{20}H_8$ vom Benzol $C_{12}H_6$ durch einen Mehrgehalt von C_8H_2 differire, so auch der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{10}$ vom Naphtalin. Die Formeln für das Benzol $C_4H_4 + C_8H_2$, für das Naphtalin $C_4H_4 + 2\,C_8H_2$, für den neuen Kohlenwasserstoff $C_4H_4 + 3\,C_8H_2$, veranschaulichen diesen Zusammenhang.

Mehratomige Alkohole.

Es ist in früheren Berichten (1) die Erkenntnifs mehratomiger Alkohole — solcher die sich von $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ durch Eintreten eines dreiatomigen Radicals an die Stelle von H_3 oder von $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ durch Eintreten eines zweiatomigen Radicals an die Stelle von H_2 ableiten — besprochen worden. Berthelot (2) hat erörtert, dafs die Erkenntnifs mehratomiger Alkohole aus seinen Untersuchungen über das Glycerin zuerst hervorgegangen und von ihm klar erfafst worden war; er ist geneigt, auch die zuckerartigen Substanzen u. a., die mit Säuren nach mehrfachen Verhältnissen unter Austreten von Wasser Verbindungen zu bilden fähig sind, als mehratomige Alkohole zu betrachten.

Glycol und Aethylen-Verbindungen.

Die zweiatomigen Alkohole, gewöhnlich nach dem zuerst dargestellten Glycol $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ (3) als Glycole im Allgemeinen bezeichnet, sind mehrfach genauer untersucht worden.

Als der Chloräther des Glycols $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, und als zu diesem in ähnlicher Beziehung stehend wie das Chloräthyl zu dem gewöhnlichen einatomigen Alkohol, ist nach Wurtz (4) das Chloräthylen $\begin{matrix}C_4H_4\\Cl_2\end{matrix}$ zu betrachten. Dieses bildet sich nach seinen Versuchen, zugleich mit Phosphoroxychlorid, bei allmäligem Zusatz von Phosphorsuperchlorid zu kalt gehaltenem Glycol ($C_4H_6O_4$ + 2 PCl_5

(1) Jahresber. f. 1855, 628, f. 1856, 592. — (2) Ann. ch. phys. [3] LII, 428; Compt. rend. XLV, 175; J. pharm. [3] XXXIII, 347; J. pr. Chem. LXXII, 315; Cimento VI, 142. — (3) Jahresber. f. 1856, 593 ff. Ueber die Stellung des Glycols in der Reihe der Alkohole, die schematische Betrachtung der Alkohole überhaupt und ihre Beziehungen zu anderen organischen Verbindungen hat W. Knop (Chem. Centr. 1857, 626) seine Ansichten mitgetheilt. — (4) Compt. rend. XLV, 228; Instit. 1857, 276; Ann. Ch. Pharm. CIV, 174; J. pr. Chem. LXXIII, 32; Chem. Centr. 1857, 689.

Glycol und Aethylen-Verbindungen.

$= 2\,HCl + 2\,PO_2Cl_3 + C_4H_4Cl_2$). Ohne Schwärzung wird das Glycol zuerst zähe, dann wird die Mischung wieder dünnflüssiger; die mit etwas überschüssigem (bei dem Erkalten sich ausscheidendem) Phosphorsuperchlorid versetzte Flüssigkeit zeigte einen von 100 bis 150° steigenden Siedepunkt; das Destillat giebt, nach Zerstörung des beigemischten Phosphoroxychlorids durch Wasser, Chloräthylen.

Ueber das zu dem Glycol im Verhältnifs eines Aldehyds stehende Glyoxal vgl. S. 438.

Nach Versuchen von Wurtz (1) entsteht bei mäfsiger successiver Oxydation von Glycol $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zuerst Glycolsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ und dann Oxalsäure $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, welche letztere bei sehr energischer Oxydation in Kohlensäure übergehen kann. Platinschwarz wird beim Auftröpfeln von Glycol glühend, unter Entwickelung von Kohlensäure. Auch das mit dem mehrfachen Volum Wasser vermischte Glycol erhitzt sich mit Platinschwarz unter Bildung von Kohlensäure und von wenig Glycolsäure. Ueberläfst man aber eine Mischung von Glycol mit 4 Vol. Salpetersäure (von 1,33 spec. Gew.) mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst und verdampft dann im leeren Raume über Kalk, so bleibt ein stark saurer Syrup, der mit Kreide gesättigt und concentrirt auf Zusatz von Alkohol glycols. Kalk $C_4H_8CaO_6$ (bei 120°) absetzt. Die Säure dieses Kalksalzes, welche zuerst von Strecker u. Socoloff (2) als Oxydationsproduct des Glycocolls erhalten wurde, ist identisch oder isomer mit der von Cloëz (3) aus der Mutterlauge von Knallquecksilber erhaltenen Homolactinsäure.

(1) Compt. rend. XLIV, 1306; Instit. 1857, 222; J. pharm. [3] XXXII, 81; Arch. ph. nat. XXXV, 223; Ann. Ch. Pharm. CIII, 366; J. pr. Chem. LXXI, 438; Chem. Centr. 1857, 625; Cimento VI, 294. — (2) Jahresber. f. 1851, 461. — (3) Jahresber. f. 1852, 496.

Glycol und Aethylen-Verbindungen.

Sie ist homolog mit der Milchsäure und scheint wie diese in zwei Modificationen zu existiren, sofern das von Wurtz analysirte Kalksalz weniger löslich in Wasser ist, als der gewöhnliche glycols. Kalk. Die durch Oxalsäure aus dem Kalksalz abgeschiedene Glycolsäure krystallisirt wie die von Dessaignes (1) aus dem Glycolid dargestellte Glycolsäure. Die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher sich der glycols. Kalk abgeschieden hatte, enthielt keine aldehydartige oder mit zweifach-schwefligs. Natron verbindbare Substanz. — Beim Erhitzen von Glycol mit 4 Vol. schwacher Salpetersäure zum Sieden bildet sich unter Entwickelung von rothen Dämpfen eine reichliche Menge von Oxalsäure. Salpetersäurehydrat erzeugt neben Kohlensäure und Oxalsäure nur wenig Glycolsäure. Die zweibasische Oxalsäure steht hiernach zu dem zweisäurigen Glycol in demselben Verhältnifs, wie die Essigsäure zum Alkohol, und Wurtz betrachtet diese Bildung der Oxalsäure als einen Beweis, dafs 1 Atomgew. der letzteren 4 Aeq. Kohlenstoff enthalte. Den der Oxalsäure homologen Säuren entsprechen dann andere Glycole, deren Existenz bereits durch Wurtz erwiesen ist.

A. Wurtz (2) hat ferner über einige Verbindungen von Brom mit Kohlenwasserstoffen Folgendes mitgetheilt. Die zuerst von Regnault durch Einwirkung von Kali auf Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ dargestellte Verbindung C_4H_3Br (gebromtes Aethylen) vereinigt sich mit allmälig zugesetztem Brom unter lebhafter Einwirkung (der Zusatz des Broms mufs in einem langhalsigen, in eine Kältemischung eintauchenden Kolben vorgenommen werden) und Bildung der *Bromverbindung des gebromten Aethylens*, C_4H_3Br, Br_2. Letztere Verbindung wird durch Waschen der resultirenden schweren Flüssigkeit mit alkalihaltigem und dann mit reinem Wasser, Trocknen mittelst Chlorcalciums und Rec-

(1) Jahresber. f. 1854, 397. — (2) Ann. ch. phys. [3] LI, 84; Ann. Ch. Pharm. CIV, 242.

tificiren als eine farblose, an Chloroform erinnernd riechende, bei 186°,5 siedende Flüssigkeit von 2,620 spec. Gew. bei 23° erhalten (1).

Propylen-Verbindungen.

Zur Darstellung von *Brompropylen* $C_6H_6Br_2$ fand Wurtz das von Dusart (Jahresber. f. 1855, 620) angegebene Verfahren, ein Gemenge gleicher Aequivalente essigs. Kali's und oxals. Kalks zu destilliren und die sich entwickelnden Gase in Brom zu leiten, unzweckmäfsig, da hierbei höchstens unerhebliche Mengen Brompropylen erhalten werden. Bessere Resultate ergab zur Darstellung des Propylens Reynolds' (Jahresber. f. 1850, 494) Verfahren, Amylalkohol durch Hitze zu zersetzen. Wurtz läfst die Dämpfe von Amylalkohol durch eine zwischen dunkel- und hellroth glühende Porcellanröhre streichen, leitet die sich bildenden Gase durch wässeriges Aetzkali (wo unzersetzter Amylalkohol und flüssige Kohlenwasser-

(1) Dieselbe Verbindung erhielt M. Simpson (Phil. Mag. [4] XIV, 544; Compt. rend. XLVI, 467; Instit. 1858, 94; J. pr. Chem. LXXIII, 383; Chem. Centr. 1858, 366) durch allmäligen Zusatz von 3 Aeq. Brom zu 1 Aeq. der (aus Jodäthylen $C_4H_4J_2$ durch Einwirkung weingeistiger Kalilösung dargestellten) Verbindung C_4H_3J. Der Zusatz des Broms mufs auch hier unter Abkühlung mittelst einer Kältemischung vorgenommen werden; Jod scheidet sich alsbald aus. Nach Zusatz des Broms wird die Mischung, noch unter Abkühlen, geschüttelt, das sie enthaltende Gefäfs zugeschmolzen und während 12 Stunden auf 100° erhitzt, dann geöffnet (es entweicht kein Gas), der Inhalt zur Entfernung des freien Jods mit verdünnter Kalilösung gewaschen, zur Vervollständigung der Einwirkung mit etwas freiem Brom während einiger Minuten gekocht, wieder mit Kalilösung gewaschen und rectificirt, wobei das zwischen 185 und 190° Uebergehende besonders aufgefangen wird. Die so erhaltene, gewöhnlich durch etwas Jod röthlich gefärbte aber auch farblos zu erhaltende, süfs schmeckende und an Chloroform erinnernd riechende Flüssigkeit ergab die Zusammensetzung $C_4H_3Br_3$, den Siedepunkt 186°, das spec. Gew. 2,663 bei 0°; sie ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Der Versuch, damit, wie es Wurtz mit der Verbindung $C_6H_5Br_3$ gelungen (vgl. S. 475 f.), durch Erhitzen mit essigs. Silber und Essigsäure die essigs. Verbindung eines entsprechenden Glycerins und aus dieser das letztere darzustellen, gelang nicht.

Propylen-Verbindungen.

stoffe zurückgehalten werden), setzt dem in grofsen Ballons über Wasser aufgefangenen Gas Brom zu, welches alsbald darin entfärbt wird, und unterwirft das so erhaltene unreine Brompropylen der fractionirten Destillation. Bei 125 bis 138° geht eine Mischung von Bromäthylen (1) und Brompropylen über, bei 138 bis 150° fast reines Brompropylen; in dem bei 150 bis 200° Uebergehenden ist auch etwas Brombutylen (2) enthalten; über 200° entwickelt der Rückstand Bromwasserstoffdämpfe. Das durch wiederholte fractionirte Rectification gereinigte Brompropylen ist eine farblose, bei 140 bis 145° siedende, dem Chloräthylen ähnlich riechende Flüssigkeit. — Brom wirkt auf das Brompropylen nur schwierig ein; läfst man beide Substanzen in Dampfform zusammentreten (wofür Wurtz den geeigneten Apparat angegeben), so bildet sich eine, durch fractionirte Destillation zu reinigende, Verbindung C_6H_5Br, Br_2, die *Bromverbindung des gebromten Propylens* (3), eine farblose, bei etwa 195° siedende Flüssigkeit von 2,392 spec. Gew. bei 23° und heftig reizendem und anhaftendem Geruch, welche auf Silbersalze ziemlich leicht einwirkt. Eine mit dieser Verbindung isomere wenn nicht identische Substanz entsteht durch Einwirkung von Brom auf Bromallyl C_6H_5Br; durch allmäligen Zusatz von 4 Th. Brom zu 3 Th. Bromallyl, das mittelst einer Kältemischung abgekühlt wird, Waschen der resultirenden Flüssigkeit mit alkalihaltigem und dann mit reinem Wasser, Trocknen mittelst Chlorcalciums und Rectificiren erhält man eine auch gröfstentheils bei 195° übergehende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_5Br_3$ und 2,392 spec. Gew. bei 23°, die in einer

(1) Die Anwesenheit des Aethylens in dem bei Zersetzung des Amylalkohols durch Hitze entstehenden Gas wurde auch durch Darstellung der krystallinischen Jodverbindung $C_4H_4J_2$ festgestellt. — (2) Dieses wurde durch oft wiederholte fractionirte Rectification als eine farblose, bei etwa 158° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_8H_8Br_2$ erhalten. — (3) Vgl. Cahours' Angaben Jahresber. f. 1850, 496.

Propylen-Verbindungen.

Kältemischung flüssig bleibt, weniger stechend als die vorhergehende Verbindung (eher an Chloroform erinnernd) riecht und auf Silbersalze langsamer einwirkt. Bestimmt verschieden von den vorhergehenden Substanzen ist aber eine damit isomere, als *Dreifach-Bromallyl* bezeichnete Substanz, die erhalten wird durch allmäligen Zusatz von 3 Th. Brom zu 2 Th. Jodallyl C_6H_5J (auch unter Abkühlung in einer Kältemischung), Stehenlassen der Mischung bis zum anderen Tage, Waschen der vom auskrystallisirten Jod getrennten Flüssigkeit mit alkalihaltigem und dann mit reinem Wasser, Entwässern, Destilliren (hierbei tritt Bräunung ein und entwickeln sich Joddämpfe), abermaliges Waschen und Destilliren des Uebergegangenen, besonderes Auffangen des bei 210 bis 220° Uebergehenden, Abkühlen dieser purpurrothen Flüssigkeit auf 0° wo sie krystallinisch erstarrt, Beseitigen der rothen Mutterlauge, Schmelzen und abermaliges Rectificiren des Products; so wird das Dreifach-Bromallyl erhalten als eine farblose neutrale, nicht unangenehm riechende, bei 217 bis 218° siedende, unter 10° erstarrende Flüssigkeit (bei langsamem Erstarren bilden sich glänzende, bei 16° schmelzende Prismen) von der Zusammensetzung $C_6H_5Br_3$ und 2,436 spec. Gew. bei 23°, die durch alkoholische Kalilösung zu einer ätherartigen, bei etwa 135° siedenden Substanz wird. Wurtz glaubt, zur Erklärung der verschiedenen Eigenschaften dieser Verbindungen $C_6H_5Br_3$, dafs die letzte als $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{Br_3}$ auf den Typus $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{H_3}$, die ersteren (wenn beide identisch sind) als $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5Br}{Br_2}$ auf den Typus $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{H_2}$ zu beziehen seien. (Vgl. auch S. 475.)

Propylglycol.

Wurtz hat, von dem Brompropylen ausgehend, auch das Propylglycol $\left.\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_6}{H_2}\right\}O_4$ dargestellt (1). Durch 4tägiges

(1) Compt. rend. XLV, 806; Instit. 1857, 300; Ann. Ch. Pharm. CV, 202; J. pr. Chem. LXXIII, 170; Chem. Centr. 1857, 782.

Propylglycol. Erhitzen auf 100° von 1 At. Brompropylen mit 2 At. essigs. Silber und so viel krystallisirbarer Essigsäure, dafs ein homogener Brei entstand, Zusatz von Aether, Abfiltriren vom Bromsilber und wiederholtes fractionirtes Destilliren des Filtrats wurde *essigs. Propylglycoläther* $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$ als farblose neutrale, in Wasser unlösliche, etwas an Essigsäure erinnernd riechende, bei 186° (bei 758^{mm} Barometerstand) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,109 bei 0° erhalten. Diese Verbindung gab, mit allmälig zugesetztem gepulvertem Kalihydrat (2 At. auf 1 At. jener Verbindung) im Oelbad bei hoher Temperatur destillirt, essigs. Kali als Rückstand und *Propylglycol* als Destillat; letzteres wurde durch Rectification unter Zusatz von Kalihydrat bis zu schwach alkalischer Reaction rein erhalten. Das Propylglycol ist eine farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, dem spec. Gew. 1,051 bei 0°, 1,038 bei 23°, süfsem, dann schwach empyreumatischem Geschmack; es siedet bei 188° (niedriger, als das Glycol $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, dessen Siedepunkt bei 197°,5 liegt); es mischt sich mit Wasser und mit Alkohol. Bei dem Erhitzen desselben mit Salpetersäure von 1,302 spec. Gew. bildet es, unter heftiger Einwirkung und Entweichen salpetriger Dämpfe mit beigemischtem Stickoxyd-, Stickstoff- und Kohlensäuregas, Oxalsäure und Glycolsäure; heftige Einwirkung zeigt sich auch bei dem Erhitzen mit Salpetersäure von 1,148 spec. Gew., und hierbei wurde Glycolsäure erhalten. Während also bei Einwirkung von, selbst verdünnter Salpetersäure das Molecul des Propylglycols sich spaltet und die Oxydationsproducte des (Aethyl-) Glycols (vgl. S. 459) erhalten werden, läfst sich eine regelmäfsigere Oxydation durch Einwirkung einer Mischung von Platinschwamm und Platinschwarz auf eine sie benetzende wässerige Lösung von Propylglycol bei langsamem Luftzutritt einleiten; es entsteht eine saure Flüssigkeit, in welcher (neben einer geringen Menge von Glycolsäure) ***Milchsäure*** als das

wesentliche Oxydationsproduct des Propylglycols nachgewiesen wurde ($C_6H_8O_4 + 4O = 2HO + C_6H_6O_6$). Welche Modification der Milchsäure hierbei entsteht, ist noch nicht bestimmt.

Oenanthylen-Verbindungen.

H. Limpricht (1) hat das Chlorönanthylen $C_{14}H_{14}Cl_2$ aus Oenanthol, in analoger Weise wie C. Wicke (vgl. S. 467) das Chlorbenzol, durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Oenanthol dargestellt. Man destillirt gleiche Aequivalente beider Körper unter Trennung des unter 150° siedenden von dem bei höherer Temperatur übergehenden Antheil. Dieser letztere wird mit Wasser, dann mit zweifach-schwefligs. Natron geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, unter Auffangung des zwischen 180° und 200° siedenden Theils; das bei nochmaliger Rectification bei 187° Uebergehende ist reines *Chlorönanthylen* $C_{14}H_{14}Cl_2$. Es ist ein wasserhelles, leichtflüssiges Liquidum, nicht unangenehm, dem Oenanthol ähnlich riechend, leichter als Wasser, mit dem (corrigirten) Siedepunkt von 191°. Durch längeres Kochen mit concentrirter und überschüssiger weingeistiger Kalilösung, rascher beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 250° in zugeschmolzenen Röhren, zerfällt es in Salzsäure, gechlortes Oenanthylen und einen Kohlenwasserstoff. Verdünnt man die lange genug erhitzten Mischungen mit Wasser, trocknet das abgeschiedene ölartige Product mit Chlorcalcium und destillirt wiederholt, so erhält man einen bei etwa 100° siedenden Kohlenwasserstoff, für welchen Limpricht die Formel $C_{14}H_{12}$ wahrscheinlich macht, und einen bei 152° (corrigirt bei 155°) übergehenden Antheil, welcher aus dem gechlorten Oenanthylen $C_{14}H_{13}Cl$ besteht. Das in höherer Temperatur Uebergehende enthält noch unzersetztes Chlorönanthylen. Erwärmt man Chlorönanthylen $C_{14}H_{14}Cl_2$ in einer tubulirten Retorte mit nach und nach zugefügtem Natrium und rectificirt endlich

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 80; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 382; Chem. Centr. 1857, 939; Chem. Gaz. 1858, 115.

das Destillat wiederholt über blankes Natrium, so erhält man einen bei 95° siedenden, eigenthümlich schwach lauchartig riechenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{14}$, also das Oenanthylen. Mit gechlortem Oenanthylen $C_{14}H_{13}Cl$ erhielt Limpricht in derselben Weise einen ebenfalls bei 95° siedenden Kohlenwasserstoff, dessen Analyse, wie seine Bildung, für die Formel $C_{28}H_{26}$ spricht.

Benzolalkohol.

Cahours (1) hatte durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzoylwasserstoff eine als *Chlorobenzol* bezeichnete Verbindung $C_{14}H_6Cl_2$ erhalten, die als Benzoylwasserstoff, in welchem der Sauerstoff durch Chlor vertreten sei, betrachtet wurde; durch Einwirkung des Chlorobenzols auf alkoholisches Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium erhielt Cahours das Sulfobenzol $C_{14}H_6S_2$, welches in entsprechender Weise aufgefafst wurde. In anderer Weise ist das Chlorobenzol von H. L. Buff, Limpricht, C. Wicke und A. Engelhardt betrachtet worden, welche darin übereinstimmen, in ihm eine dem Chloräthylen $\frac{C_4H_4}{Cl_2}$ analoge Chlorverbindung, Chlorbenzol $\frac{C_{14}H_6}{Cl_2}$ zu sehen, deren zweiatomiges Radical $C_{14}H_6$ sich in andere Verbindungen überführen läfst.

H. L. Buff (2) hatte, im Zusammenhange mit seinen Betrachtungen über Alkohole mit zweiatomigem Radical und davon sich ableitende Verbindungen (3), diese Betrachtungsweise zuerst ausgesprochen; die von ihm versuchte Ueberführung des Radicals $C_{14}H_6$ in andere Verbindungen ergab indessen nicht genügende Resultate. Bei Einwirkung des Chlorbenzols auf weingeistige Lösungen von Schwefelcyankalium und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium fand zwar Bildung von Chlorkalium statt, aber die neben diesem entstehenden Verbindungen des Radicals $C_{14}H_6$

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 711. — (2) Ann. Ch. Pharm. C, 238. — (3) Jahresber. f. 1856, 597 f.

Benzoïl-alkohol.

liefsen sich nicht rein erhalten; Versuche, das Chlorbenzol durch Silbersalze organischer Säuren zu zersetzen, gaben ihm keinen Erfolg.

Auf Veranlassung Limpricht's hat C. Wicke Untersuchungen über das Chlorbenzol ausgeführt (1), welche zu folgenden Resultaten führten. — Das Chlorbenzol wurde durch allmäligen Zusatz von reinem Benzoylwasserstoff zu etwas mehr als 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid (2), Destilliren der Mischung und besonderes Auffangen des bei 110° siedenden Phosphoroxychlorids und des bei 206° siedenden Chlorbenzols dargestellt. Dafs es nicht die Constitution der Aldehyde hat, folgert Wicke aus dem von dem der Aldehyde ganz abweichenden Verhalten des Chlorbenzols gegen Sauerstoff (gegen welchen es sich indifferent verhält), Silberlösung (Chlorbenzol und weingeistige Silberlösung gaben schon in der Kälte Chlorsilber und regenerirten Benzoylwasserstoff), Ammoniak (Chlorbenzol läfst sich in trockenem Ammoniakgas unverändert destilliren; es wird durch wässeriges oder weingeistiges Ammoniak in der Kälte nicht angegriffen, giebt damit in Röhren eingeschmolzen längere Zeit auf 100° erwärmt Chlorammonium und Benzoylwasserstoff) und saure schwefligs. Alkalien (mit welchen sich das Chlorbenzol nicht verbindet). Die Betrachtung des

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 356; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 426; Chem. Centr. 1857, 789. Limpricht's Anzeige der Resultate, als der Beweise für Umwandlung der Aldehyde in Alkohole, Ann. Ch. Pharm. CI, 291; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 115; Chem. Centr. 1857, 866; Ann. ch. phys. [3] LII, 110. — (2) Bei Anwendung von blausäurehaltigem Benzoylwasserstoff ist das sich bildende Chlorcyan lästig und tritt bei der Destillation bald Verkohlung ein. Theoretisch genügt auf 1 Aeq. $C_{14}H_6O_2$ 1 Aeq. PCl_5 ($PCl_5 + C_{14}H_6O_2 = PO_2Cl_3 + C_{14}H_6Cl_2$), aber eine Mischung in diesem Verhältnifs verkohlt schon bei 160 bis 170° und giebt nur wenig Chlorbenzol; bei Anwendung von $1^1/_5$ Aeq. PCl_5 läfst sich die Mischung vollständig überdestilliren. PCl_3 an der Stelle von PCl_5 mit Benzoylwasserstoff gemischt giebt eine braune Flüssigkeit, beim Erhitzen eine schwarze theerartige Masse, aus welcher kein Chlorbenzol erhalten wurde.

Benzol-alkohol.

Chlorbenzols als einer Verbindung $\frac{C_{14}H_6}{Cl_2}$ führte zunächst zu dem Versuch, ob durch Einwirkung von Kali daraus eine Verbindung $C_{14}H_5Cl$ entstehe; es zeigte sich, dafs bei mehrstündigem Erhitzen des Chlorbenzols mit concentrirter weingeistiger Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren auf 100° unter Abscheidung von Chlorkalium Benzoylwasserstoff regenerirt wird, und dafs concentrirte wässerige Kalilösung unter denselben Umständen dieselbe Umwandlung, doch langsamer und unter gleichzeitiger Bildung von benzoës. Kali, hervorbringt. Natrium und Kalium wirken auch bei dem Siedepunkt des Chlorbenzols auf es nicht ein. — Die Ueberführung des Radicals $C_{14}H_6$ in andere Verbindungen gelang durch Einwirkung von Chlorbenzol auf Verbindungen, welche Alkalimetalle oder Silber enthalten. Durch Kochen der Mischung von 1 Aeq. Chlorbenzol mit der Lösung von 2 Aeq. Natrium in Holzgeist, Trennen der Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Chlornatrium, Abdestilliren des überschüssigen Holzgeists im Wasserbad, Zusatz von Wasser zum Rückstand, Trocknen und Rectificiren der sich abscheidenden Flüssigkeit wurde der *Methylbenzoläther* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}O_4$ als wasserhelle, nach Geranien riechende, in Wasser unlösliche und untersinkende, in Holzgeist, Weingeist und Aether leicht lösliche, bei 205° (für den kälteren Theil des Quecksilbers in der Thermometerröhre corrigirt 208°) siedende Flüssigkeit erhalten (bei der Destillation bleibt stets etwas brauner Rückstand). Der *Aethylbenzoläther* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ wurde in ganz entsprechender Weise als ähnlich riechende und sich ähnlich verhaltende, bei 217° (corrigirt 222°) siedende Flüssigkeit erhalten. Der *Amylbenzoläther* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_{10}H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_4$, ebenso gebildet aber von dem Amylalkohol durch fractionirte Destillation getrennt, ist ein gelbliches Oel, riecht an Fuselöl erinnernd, ist leichter als Wasser, siedet unter ziemlich bedeutender Zersetzung bei etwa 280° (corrigirt

Benzol-alkohol.

292°). — Von den zusammengesetzten Aethern des Benzolalkohols, die sich bei Einwirkung des Chlorbenzols auf Silbersalze organischer Säuren bilden, wurde der *essigs. Benzoläther* rein erhalten. Wird 1 Aeq. Chlorbenzol mit etwas mehr als 2 Aeq. essigs. Silber zusammengerieben und das kaum feuchte Gemenge in einem Kölbchen gelinde erwärmt, so tritt heftige Einwirkung unter Entwicklung weifser Dämpfe ein (es ist nicht rathsam, mit mehr als 10 Grm. Silbersalz und der entsprechenden Menge Chlorbenzol zu operiren); die erkaltete Masse wird mit Aether ausgezogen, aus dem Auszug der Aether im Wasserbad abdestillirt, das rückständige gelbliche Oel mit sodahaltigem und dann mit reinem Wasser gewaschen, zuletzt in wenig Aether gelöst und diese Lösung langsam verdunsten gelassen; der essigs. Benzoläther bleibt als dickflüssiges Oel zurück, in welchem sich allmälig den Zwillingskrystallen des Gypses ähnliche Krystalle bilden. Er schmilzt bei 36° und erstarrt krystallinisch (aus der Lösung in Aether oder Weingeist ausgeschieden bleibt er oft sehr lange flüssig und erstarrt dann bei Berührung mit einem eckigen Körper plötzlich), hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$; bei dem Erhitzen (der Siedepunkt steigt von 190 auf 240°) wird er zu überdestillirender wasserfreier Essigsäure und Benzoylwasserstoff zersetzt, durch wässeriges Kali im zugeschmolzenen Rohre bei 100° zu essigs. Kali und Benzoylwasserstoff, durch wässeriges Ammoniak unter denselben Umständen zu Acetamid und Hydrobenzamid; bei dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter denselben Umständen bildet sich auch Benzoylwasserstoff. — In ganz entsprechender Weise, wie der essigs. Benzoläther, wurde der valerians. Aether als gelbes, der benzoës. (vgl. S. 471) als braunes, der schwefels. Aether als rothbraunes Oel, keiner derselben jedoch rein und krystallinisch erhalten; bei dem Zusammenbringen von Chlorbenzol mit oxals. Silber tritt so heftige, weder durch Abkühlen noch durch Bei-

Benzol-alkohol.

mengen von vielem Sand zu mäfsigende Einwirkung ein, dafs die organische Substanz fast vollständig zerstört wird; bei der Behandlung von bernsteins. Silber mit Chlorbenzol ist die Einwirkung weniger heftig, das in Aether lösliche Product zersetzt sich aber bei dem Waschen mit verdünntem wässerigem kohlens. Natron und auch bei dem Stehen der Lösung an der Luft zu Bernsteinsäure und Benzoylwasserstoff. — Bei längerem Erhitzen von Chlorbenzol mit weingeistigem Schwefelcyankalium in verschlossenem Gefäfse auf 100° bildet sich ein an Senföl erinnernd riechendes Oel; auf trockenes Cyankalium wirkt das Chlorbenzol bei 100° nicht ein. — Wicke erörtert die Ansicht, dafs, wie die zweibasischen Säuren bei dem Erhitzen leicht zu Anhydrid und Wasser zerfallen, auch wohl die meisten zweiatomigen Alkohole bei dem Erhitzen zu ihrem (dem Anhydrid entsprechenden) Aether und Wasser zerfallen, der Benzolalkohol $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ z. B. zu $\left.C_{14}H_6\right\}O_2$ und 2 HO, und hierauf und auf dem sofortigen Uebergang des Benzoläthers $\left.C_{14}H_6\right\}O_2$, so wie dieser frei wird, in den isomeren Benzoylwasserstoff $\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}$ beruhe es, dafs bei den Zersetzungen des essigs. Benzoläthers, durch Kali z. B., Benzoylwasserstoff erhalten wurde. Umgekehrt sei die Möglichkeit einer Umwandlung des Benzoylwasserstoffs zu Benzoläther in so fern wahrscheinlich, als sich unter Annahme einer solchen die Bildung des Hydrobenzamids, dieses als *Tribenzolamin* $N_2(C_{14}H_6)_3$ von dem Typus N_2H_6 abgeleitet, einfach erklärt. — Hinsichtlich weiterer Bemerkungen Wicke's über die Beziehungen der Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Alkohole zu einander verweisen wir auf die Abhandlung.

A. Engelhardt (1) betrachtet die Aldehyde geradezu als zweiatomige Radicale einschliefsend und als die (den

(1) Petersb. Acad. Bull. XVI, 49; J. pr. Chem. LXXII, 280; Chem. Centr. 1857, 657; Chem. Gaz. 1857, 421.

Benzol-alkohol.

Anhydriden der zweibasischen Säuren entsprechenden) Aether zweiatomiger Alkohole, das gewöhnliche Aldehyd als $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ \end{matrix}\right\}O_2$, als den Aether des Glycols $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Das Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) in ähnlicher Weise betrachtend suchte er die darin enthaltene Atomgruppe $C_{14}H_6$ in andere Verbindungen überzuführen, gleichfalls nach vorgängiger Ueberführung desselben in Chlorbenzol $C_{14}H_6Cl_2$. Er stellte das Chlorbenzol dar durch allmäligen Zusatz von blausäurefreiem Bittermandelöl zu etwas mehr als einer äquivalenten Menge Phosphorsuperchlorid, Abdestilliren der Flüssigkeit bis ein verkohlter Rückstand bleibt, Abdestilliren des Phosphoroxychlorids aus dem Destillat bei 110 bis 120°, Behandeln der rückständigen Flüssigkeit mit Wasser und dann mit Aetzkali, Waschen mit Wasser, Trocknen mittelst Chlorcalciums und Rectificiren. So erhielt er das Chlorbenzol als klare farblose, bei 198° siedende Flüssigkeit (nach jeder Destillation enthielt diese wieder Salzsäure, welche bei den weiteren Anwendungen des Chlorbenzols durch Schütteln mit Bleiglätte beseitigt wurde). Er bestätigte die Bildung des Sulfobenzols bei Einwirkung des Chlorbenzols auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium; er fand auch, dafs sich bei Einwirkung von Kali und selbst bei längerer Einwirkung von Wasser auf Chlorbenzol Bittermandelöl bildet. Wird 1 Aeq. Chlorbenzol mit 2 Aeq. benzoës. Silber in einem Kolben gemischt und dieser stark geschüttelt, so erfolgt rasch und unter Wärmeentwicklung eine Einwirkung, bei welcher Chlorsilber und *benzoës. Benzoläther* gebildet werden; die zur Vervollständigung der Einwirkung auf 80° erwärmte und dann erkaltete Masse wurde mit Aether ausgezogen, der bei dem Verdampfen dieser Lösung bleibende gelblichweifse krystallinische Rückstand (Benzoësäure, benzoës. Benzoläther und eine geringe Menge eines flüchtigen Körpers enthaltend) mit wenig Weingeist behandelt, diese Lösung mit wässerigem kohlens. Natron versetzt und so der benzoës. Benzoläther als ölartige, allmälig

erstarrende Masse von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_{14}H_5O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$ erhalten. Auch die Einwirkung des Chlorbenzols auf essigs. Silber untersuchte Engelhardt, ohne indessen den essigs. Benzoläther so rein, wie dies Wicke (S. 469) gelungen war, zu erhalten. — Das Hydrobenzamid betrachtet Engelhardt gleichfalls als eine hierhergehörige Verbindung, $N_2(C_{14}H_6)_3$.

Derivate des Benzoïns.

Es mögen hier einige Derivate des Benzoïns $C_{28}H_{12}O_4$ besprochen werden, welche Zinin (1) erhielt, indem er Chlorverbindungen von Säureradicalen auf das Benzoïn einwirken liefs, und die sich von diesem durch Substitution eines Säureradicals an die Stelle von Wasserstoff ableiten. Genaueres hat Zinin angegeben über die durch Einwirkung von Chlorbenzoyl und von Chloracetyl auf Benzoïn entstehenden Verbindungen. — Chlorbenzoyl wirkt auf Benzoïn in der Kälte nicht ein, aber bei 70° beginnt Einwirkung unter Schmelzen des Benzoïns und Entwickelung von Chlorwasserstoff (2). Durch Erwärmen, bis alles Benzoïn gelöst ist und auch bei einer dem Siedepunkt des Chlorbenzoyls nahen Temperatur kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, wird eine gelbliche ölartige Flüssigkeit erhalten, die bei dem Erkalten warzenförmige, blätterig-krystallinische Massen ausscheidet. Rein wird dieses Product, das *Benzoyl-Benzoïn* erhalten, wenn man jene ölartige Flüssigkeit in kalten 75procentigen Weingeist giefst und darin durch Schütteln zertheilt; das Benzoyl-Benzoïn scheidet sich dann als krystallinisches Pulver ab, welches mit kaltem Weingeist abgewaschen wird. Es ist $C_{42}H_{16}O_6 = C_{28}H_{11}(C_{14}H_5O_2)O_4$; es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Wein-

(1) Petersb. Acad. Bull. XV, 281; J. pr. Chem. LXXI, 228; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CIV, 116; Chem. Centr. 1857, 351. — (2) 1 At. Benzoïn giebt bei Einwirkung von 1, 2 oder mehr At. Chlorbenzoyl dasselbe Product, 1 At. Benzoyl-Benzoïn; bei Einwirkung von gleichviel Atomen ist aber längere und stärkere Erhitzung nothwendig, wobei dunklere Färbung des Products eintreten kann.

Derivate des Benzoïns.

geist, löslich in der 6fachen Menge siedenden 80procentigen Weingeists, aus welcher Lösung es in dünnen farblosen, denen des Benzoïns ähnlichen Nadeln krystallisirt; es löst sich leicht in Aether und krystallisirt aus dieser Lösung in grofsen glänzenden rhombischen Prismen. Es schmilzt bei 125° zu einer farblosen Flüssigkeit; diese erstarrt zu einer amorphen Masse, welche sich selbst überlassen nur langsam, rasch bei dem Reiben mit einem harten Körper und noch schneller bei dem Uebergiefsen mit warmem Aether oder Weingeist krystallinisch wird. Es löst sich leicht in Chlorbenzoyl und wird in dieser Lösung selbst bei längerem Erhitzen auf 150° nicht verändert. Durch wässeriges Kali wird es nicht zersetzt; gegen weingeistiges Kali verhält es sich wie Benzoïn, sofern es mit violetter Färbung gelöst und, wenn die Einwirkung durch Kochen unterstützt wird, zu benzils. Kali, zugleich mit benzoës., zersetzt wird. Salzsäure wirkt auf Benzoyl-Benzoïn nicht ein; Schwefelsäure zersetzt es nur, wenn sie im concentrirten Zustand damit erhitzt wird; Chlor wirkt auch auf geschmolzenes Benzoyl-Benzoïn nicht ein. Bei dem Erwärmen von Benzoyl-Benzoïn mit wenig Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. löst sich ersteres und scheidet sich bei dem Erkalten fast unverändert ab; bei dem Behandeln von Benzoyl-Benzoïn mit der $1^1/_2$fachen Menge solcher Salpetersäure löst es sich auch ohne äufsere Erwärmung, fast ohne alle Bildung rother Dämpfe, und die schwach gelbliche Lösung giebt in kaltes Wasser gegossen eine harzartige Masse, die sich durch Aether in zwei Nitrokörper, einen darin leicht löslichen ölartigen und einen darin unlöslichen, zerlegen läfst. Letzterer, ein krystallinisches Pulver, ist ein Nitrosubstitutionsproduct des Benzoyl-Benzoïns, $C_{42}H_{15}(NO_4)O_6$ (1); er ist unlöslich in Wasser; er löst sich

(1) Zinin hebt hervor, dafs das Benzoïn kein Nitrosubstitutionsproduct bildet, da es bei Einwirkung von Salpetersäure, wie auch bei der von Chlor, zu Benzil $C_{28}H_{10}O_4$ wird. Auf das Benzil wirken die

Derivate des Benzoïns. in der 12fachen Menge siedenden Weingeists und scheidet sich bei dem Erkalten dieser Lösung fast vollständig in treppenförmigen Aggregaten rhombischer Tafeln aus; er schmilzt bei etwa 137° zu farbloser Flüssigkeit und erstarrt bei 110° zu einer körnigen Masse (in dünnen Schichten erstarrt er zu einer amorphen, bei dem Reiben mit einem harten Körper krystallinisch werdenden Masse); er löst sich in starker Salpetersäure ohne Zersetzung, wird aber bei dem Kochen dieser Lösung unter Bildung eines in Aether löslichen, in Weingeist nur sehr schwer löslichen Körpers zersetzt. — Bei dem Uebergiefsen von Benzoïn mit Chloracetyl (3 Th. des letzteren auf 4 Th. des ersteren) geht nur langsam Einwirkung vor sich, die aber bei 40 bis 50° unter Entwickelung von Chlorwasserstoff lebhafter wird; wird diese Temperatur bis zur vollständigen Lösung des Benzoïns erhalten (bei stärkerer Erhitzung tritt leicht Bräunung ein) und dann erst das Product im Wasserbad erhitzt bis Nichts mehr entweicht, so erhält man eine bei dem Erkalten langsam krystallinisch erstarrende Masse, die sich in Aether und in Weingeist leicht löst; aus der ätherischen Lösung krystallisirt das *Acetyl-Benzoïn* in grofsen rhombischen Prismen und sechsseitigen Tafeln, aus der weingeistigen in glänzenden dünnen Krystallen. Es ist $C_{32}H_{14}O_6 = C_{28}H_{11}(C_4H_3O_2)O_4$, löst sich nicht in Wasser, schmilzt unter 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, die zu einer amorphen, dann nur langsam krystallinisch werdenden Masse erstarrt. Es wird durch Schwefelsäure, Salzsäure, wässeriges Kali nicht angegriffen; mit weingeistiger Kalilösung giebt es benzoës. (benzils.?) und essigs. Kali. Starke Salpetersäure bildet damit eine terpentinartige Masse, ein Gemenge von zwei Nitroproducten, deren eins aus der Lösung in Aether sich in krystallinischen Krusten abscheidet. — Zinin giebt noch an, dafs auch die Chlorverbin-

Chlorverbindungen von Säureradicalen auch bei höherer Temperatur nicht ein.

dungen der Radicale zweibasischer Säuren, das Chlorsuccinyl z. B., auf Benzoïn einwirken.

Glycerin und von ihm sich ableitende Verbindungen.

A. Wurtz (1) hat das Glycerin künstlich dargestellt, ausgehend von der wie S. 463 angegeben durch Einwirkung von Brom auf Jodallyl bereiteten und als Dreifach-Bromallyl bezeichneten Verbindung $C_6H_5Br_3$ (2). Werden 115 Th. dieser Verbindung, in dem 5- bis 6fachen Volum krystallisirbarer Essigsäure gelöst, mit 205 Th. essigs.

(1) Compt. rend. XLIV, 780; Instit. 1857, 129; Ann. ch. phys. [3] LI, 94; J. pharm. [3] XXXI, 438; Ann. Ch. Pharm. CII, 339; J. pr. Chem. LXXI, 110; Chem. Centr. 1857, 478. — (2) Wurtz hebt hervor, daſs diese Verbindung mit dem Tribromhydrin (Jahresber. f. 1856, 602) nur isomer, nicht identisch ist und wohl im Moment der Einwirkung auf das essigs. Silber, wo sie eine Glycerinverbindung giebt, eine moleculare Umwandlung erleidet. Veranlaſst durch eine Bemerkung Berthelot's (Compt. rend. XLV, 178; Instit. 1857, 267; J. pr. Chem. LXXII, 317; Chem. Centr. 1857, 673), welcher namentlich hervorhob, daſs das s. g. Dreifach-Bromallyl nicht mit der Bromverbindung des gebromten Propylens (vgl. S. 462 f.) identisch ist und letztere bei der Einwirkung auf Silbersalze keine Glycerinverbindung giebt, hat Wurtz (Compt. rend. XLV, 248; Instit. 1857, 285; J. pr. Chem. LXXII, 325) die Verschiedenheit dieser Substanzen besprochen. Ueber die isomeren Verbindungen $C_6H_5Br_3$ hat Berthelot (in der S. 476 besprochenen Abhandlung und Compt. rend. XLV, 304; Instit. 1857, 299; J. pr. Chem. LXXIII, 78) noch weitere Bemerkungen mitgetheilt. Die von Wurtz als Dreifach-Bromallyl bezeichnete Verbindung benennt er als *Isotribromhydrin*. Dieses und das Tribromhydrin können Glycerin regeneriren, die Bromverbindung des gebromten Propylens nicht. Das Jodallyl selbst, aus welchem Wurtz durch Behandlung desselben mit Brom das s. g. Dreifach-Bromallyl darstellte, war aus Glycerin dargestellt (vgl. Jahresber. f. 1854, 452); aus dem Propylen C_6H_6 konnte Berthelot noch nicht einen mit dem Jodallyl identischen Körper C_6H_5J darstellen. Das s. g. Dreifach-Bromallyl (Isotribromhydrin) wird durch Natrium leicht angegriffen (doch wird ihm der ganze Bromgehalt nur schwierig entzogen), und unter den Einwirkungsproducten findet sich etwas Allyl. Die Bromverbindung des gebromten Propylens giebt bei Einwirkung von Natrium zweifach-gebromtes Propylen $C_6H_4Br_2$. Trichlorhydrin, Isotribromhydrin und die Bromverbindung des gebromten Propylens geben bei dem Erhitzen mit Wasser, Jodkalium und Kupfer auf 275° Propylen C_6H_6 und Propylwasserstoff C_6H_8.

Glycerin und von ihm sich ableitende Verbindungen.

Silber gemischt und die Mischung 8 Tage lang bei 120 bis 125° erhalten, dann die Flüssigkeit vom entstandenen Bromsilber abfiltrirt und letzteres mit Aether ausgewaschen, das mit der Auswaschflüssigkeit vereinigte Filtrat in einem Destillationsapparat bis auf 140° erhitzt, der Rückstand mit Kalk und Aether behandelt, und das bei dem Eindampfen der ätherischen Lösung bleibende gelbliche Oel destillirt, so erhält man ein (fast ganz über 250°, gröfstentheils bei 268° übergehendes) Destillat, welches die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_{12}$ und die Eigenschaften des Triacetins (1) hat. Durch Zersetzen des in dieser Art dargestellten Triacetins mittelst Barytwassers, Eindampfen der vom überschüssigen Baryt befreiten Flüssigkeit, Behandeln des Rückstandes mit wasserfreiem, mit etwas Aether versetztem Weingeist und Eindampfen dieser Lösung wurde Glycerin erhalten, welches, durch Destillation im leeren Raume gereinigt, die Zusammensetzung und die Eigenschaften des aus Fetten dargestellten Glycerins ergab.

Berthelot und Luca (2) haben weitere Mittheilungen gemacht über die Verbindungen, die sich aus Glycerin und Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Essigsäure bilden. Sie hatten früher (3) das durch Einwirkung von Bromphosphor auf Glycerin sich bildende Dibromhydrin $C_6H_6Br_2O_2$ kennen gelehrt, und dafs bei der Behandlung desselben mit Bromphosphor PBr_5 das Tribromhydrin $C_6H_5Br_3$ entsteht. Sie fanden jetzt, dafs das Dibromhydrin bei Behandlung mit Chlorphosphor PCl_5 eine dem Tribromhydrin analoge Verbindung, das *Chlorhydrodibromhydrin* $C_6H_5Br_2Cl$ ($= C_6H_8O_6 + 2HBr + HCl - 6HO$) giebt, eine neutrale, schwere, gegen 200° sich verflüchtigende Flüssigkeit, welche bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd bei 100° Glycerin regenerirt. Ebenso verhält sich das bei

(1) Jahresber. f. 1854, 449. — (2) Ann. ch. phys. [3] LII, 433; im Ausz. Cimento VI, 132; Instit. 1857, 266; Compt. rend. XLV, 178, 244; J. pr. Chem. LXXII, 317. — (3) Jahresber. f. 1856, 602 f.

Glycerin und von ihm sich ableitende Verbindungen.

Behandlung von Dichlorhydrin (1) mit Bromphosphor PBr_5 entstehende *Bromhydrodichlorhydrin* $C_6H_5Cl_2Br$, welches sich gegen 176° verflüchtigt, und das bei Behandlung von Dichlorhydrin mit Chlorphosphor PCl_5 entstehende *Trichlorhydrin* $C_6H_5Cl_3$, welches viel beständiger ist als das Tribromhydrin und gegen 155° siedet. Bei der Darstellung des Trichlorhydrins und des Bromhydrodichlorhydrins bildete sich in geringer Menge auch eine als *Epidichlorhydrin* bezeichnete Verbindung $C_6H_4Cl_2$ ($= C_6H_8O_6 + 2\,HCl - 6\,HO$), eine neutrale, gegen 120° sich verflüchtigende Flüssigkeit, die auch bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd bei 100° langsam Glycerin regenerirt (2). Berthelot und Luca erörtern, dafs zwar die meisten der von ihnen aus Glycerin dargestellten Verbindungen, welche Chlor oder Brom enthalten und Glycerin zu regeneriren fähig sind, sich durch die allgemeine Formel $C_6H_8O_6 + n\,HCl$ (oder $n\,HBr$) $- 2n\,HO$ ausdrücken lassen, aber nicht alle; so namentlich nicht das Epichlorhydrin (3), das Epibromhydrin (4), das eben beschriebene Epidichlorhydrin, das Jodhydrin (5). Sie ziehen es vor, allgemein die Möglichkeit von Glycerinverbindungen anzunehmen, deren Formel durch $C_6H_8O_6 + nX - mHO$ ausgedrückt ist (wo X eine Wasserstoffsäure oder ein s. g. Säurehydrat bedeutet); sie sprechen sich dagegen aus, alle vom Glycerin sich ableitenden Verbindungen, die es regeneriren können, auf die Typen $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ oder $\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}$ zu beziehen und in ihnen ein dreiatomiges Radical C_6H_5 anzunehmen (6). — Berthelot und Luca machen ferner noch Mittheilungen über Glycerinverbindungen, welche neben Essigsäure (oder dem Ra-

(1) Jahresber. f. 1854, 449. — (2) Das Trichlorhydrin ist mit der Chlorverbindung des gechlorten Propylens (C_6H_5Cl, Cl_2), das Epidichlorhydrin mit dem zweifach-gechlorten Propylen isomer. Das Trichlorhydrin giebt bei dem Erhitzen mit Natrium Chlornatrium und freies Allyl. — (3) Jahresber. f. 1855, 627. — (4) Jahresber. f. 1856, 600. — (5) Jahresber. f. 1854, 454. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1855, 628 f.

Glycerin und von ihm sich ableitende Verbindungen.

dical derselben) Chlor- oder Bromwasserstoffsäure (oder Chlor oder Brom) enthalten. Durch Zusatz von Chloracetyl zu kalt gehaltenem Glycerin, bis keine Einwirkung mehr erfolgt, Destilliren des Products, besonderes Auffangen des bei 180 bis 260° Uebergehenden, Schütteln desselben mit Wasser und dann mit Alkalilösung, Zusammenstellen mit Chlorcalcium und Aetzkalk und fractionirtes Rectificiren erhielten sie das *Acetodichlorhydrin* $C_{10}H_8Cl_2O_4$ ($=C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + 2HCl - 6HO$) als ein klares, neutrales, erfrischend und ätherartig riechendes, in Wasser wenig lösliches, bei 205° ohne Zersetzung überdestillirendes Oel (dieselbe Verbindung bildet sich auch bei mehrtägigem Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Mischung gleicher Volume Glycerin und krystallisirbarer Essigsäure; doch ist das meiste hierbei sich Bildende Dichlorhydrin). Gleichzeitig mit der vorhergehenden Verbindung bildet sich auch etwas *Acetochlorhydrin* $C_{10}H_9ClO_6$ ($= C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + HCl - 4HO$), eine der vorhergehenden ähnliche aber schwächer riechende und bei etwa 250° sich verflüchtigende Flüssigkeit. *Diacetochlorhydrin* $C_{14}H_{11}ClO_8$ ($= C_6H_8O_6 + 2C_4H_4O_4 + HCl - 6HO$) wird erhalten durch Einwirkung von Chloracetyl auf eine Mischung gleicher Volume Glycerin und krystallisirbarer Essigsäure, Destilliren des Products, besonderes Auffangen des bei 230 bis 260° Uebergehenden, fractionirtes Rectificiren desselben; es ist eine neutrale, bei etwa 245° sich verflüchtigende Flüssigkeit. Bromacetyl giebt bei der Einwirkung auf Glycerin entsprechende Verbindungen. Läfst man eine Mischung gleicher Aequivalente Chloracetyl und Bromacetyl auf Glycerin einwirken und verfährt wie bei der Darstellung des Acetodichlorhydrins, so erhält man *Acetochlorhydrobromhydrin* $C_{10}H_8ClBrO_4$ ($= C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + HCl + HBr - 6HO$), eine neutrale, farblose (im Lichte sich indessen etwas färbende), schwach nach Essigäther und Bromäthylen riechende, gegen 228° siedende und unzersetzt überdestillirende Flüssigkeit. — Berthelot und Luca geben noch

eine Zusammenstellung der von ihnen bereits dargestellten und der als möglich betrachteten Verbindungen, die sich von Glycerin und Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Essigsäure ableiten; sie besprechen die Existenz von Glycerinverbindungen, welche mehrere Sauerstoffsäuren zugleich enthalten und betrachten es als wahrscheinlich, dafs solche Verbindungen in den natürlich vorkommenden Fetten existiren; sie glauben namentlich, dafs die s. g. Elaïnphosphorsäure (Oleophosphorsäure) als eine von dem Glycerin, der Oelsäure und der Phosphorsäure sich ableitende Verbindung $C_{156}H_{148}PO_{24}$ (= $2\,C_6H_8O_6 + 4\,C_{36}H_{34}O_4 + PO_5, 3\,HO - 12\,HO$) zu betrachten sei.

Glycerin und von ihm sich ableitende Verbindungen.

Nach J. H. Gladstone (1) zeigt das *Nitroglycerin* je nach der Darstellungsweise verschiedene Eigenschaften. Gewöhnliches wasserhaltiges Glycerin wird durch Eintragen in eine Mischung aus 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure zu einer unter dem Hammer oder beim Erhitzen heftig explodirenden Flüssigkeit; wasserfreies Glycerin giebt aber bei derselben Behandlung einen nicht explodirenden und ohne Geräusch verbrennenden Körper. Beide Arten Nitroglycerin werden in einer Mischung von fester Kohlensäure und Alkohol schleimig und nehmen dann das Aussehen fetter Säuren an; beide zersetzen sich von selbst unter Entwickelung rother Dämpfe. Eine Probe Nitroglycerin gab bei solcher Selbstzersetzung an der Sonne im Sommer auskrystallisirende Oxalsäure und zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere Salpetersäure, Ammoniak, Oxalsäure, Blausäure und andere nicht näher untersuchte Körper enthielt.

Debus (2) hat als vorläufige Anzeige mitgetheilt, dafs bei Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerin neben anderen Producten auch eine in die Propylreihe gehörige,

(1) Im Ausz. aus Report of the British Assoc. 1856, Not. and Abstr., 52 in J. pr. Chem. LXXII, 380. — (2) Phil. Mag. [4] XIII, 537.

der Glyoxylsäure homologe Säure gebildet wird. Die später ausführlicher bekannt gewordenen Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerin sind im folgenden Jahresbericht zu besprechen.

Kohlenwasserstoffe; flüchtige Oele; Campher; Harze. Paraffin.

Th. Anderson (1) hat die Abweichungen in Eigenschaften und Zusammensetzung besprochen, welche die aus verschiedenen Substanzen dargestellten Arten Paraffin zeigen. Er selbst fand in Paraffin *A* aus Boghead-Kohle, *a* nach dem Schmelzen krystallinischem von 45°,5 Schmelzpunkt, *b* in körnigem von 52° Schmelzpunkt, *B* aus Rangoon-Theer (2), von 61° Schmelzpunkt, *C* aus Torf, von 46°,7 Schmelzpunkt :

	A_a	A_b	*B*	*C*	
Kohlenstoff	85,1	85,0-85,8	85,15	84,95	85,28
Wasserstoff	15,1-15,3	15,4	15,29	15,05	15,16

Er ist der Ansicht, die verschiedenen Paraffinarten seien nicht lediglich Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe C_nH_n, sondern es seien darin auch wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe ($C_{40}H_{42}$ und höhere Kohlenwasserstoffe C_nH_{n+2}) enthalten. — C. v. Reichenbach (3) betrachtet es als wahrscheinlich, dafs es nur Eine Art Paraffin gebe, und die Abweichungen in den Eigenschaften verschiedener Präparate auf dem Gemischtsein mit schwer zu beseitigenden Verunreinigungen beruhen.

Styrol.

Nach Kubel (4) giebt das durch Einleiten von trockenem Chlorgas in wasserfreies Styrol dargestellte Chlorstyrol $C_{16}H_8Cl_2$ bei dem Erwärmen mit weingeistigem Kali

(1) Aus Report of the British Assoc. 1856, Not. and Abstr., 49 in J. pr. Chem. LXXII, 379; Dingl. pol. J. CXLVIII, 78. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 606. — (3) J. pr. Chem. LXXIII, 111. — (4) Ann. Ch. Pharm. CII, 288; Chem. Centr. 1857, 510.

ein schweres, angenehm riechendes, die Augen stark reizendes Oel, das für sich destillirt unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zersetzt wird, aber mit Wasserdämpfen farblos destillirt werden kann. Dieses Oel ergab 18,58 pC. Chlor (das gechlorte Styrol $C_{16}H_7Cl$ enthält 25,58 pC. Chlor). Mit wenig Wasser übergossen der Luft ausgesetzt giebt es Salzsäure und auskrystallisirende Benzoësäure.

Oel von Citrus bigaradia.

Luca (1) untersuchte das flüchtige Oel, welches in den Schalen der Früchte von *Citrus bigaradia sinensis* und *Citrus bigaradia myrtifolia* enthalten ist. Das durch Auspressen der Schalen dargestellte Oel ist gelblich, klar, leicht beweglich, angenehm riechend; es destillirt fast vollständig bei 178°. Das Destillat ist farblos, aber ähnlich schillernd wie eine Lösung von schwefels. Chinin, von 0,852 spec. Gew. bei 10°; seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_{16}$; es dreht die Polarisationsebene des Lichtes stärker nach rechts, als das Terpentin-, Citronen-, Orangen- oder Bergamottöl. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie die letzteren Oele. Salpetersäure greift es erst bei dem Erwärmen unter Entwickelung salpetriger Dämpfe an und Wasser scheidet dann eine fast feste gelbe Substanz ab. Es absorbirt in der Kälte Chlorwasserstoffgas unter Bräunung; bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure bräunt es sich und nach einigen Tagen bildet sich eine krystallinische Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl. In dem mit Alkohol und Salpetersäure gemischten Oel bildet sich eine krystallinische Substanz, vielleicht eine dem s. g. Terpentinölhydrat entsprechende Verbindung.

Nelkenöl.

Brüning (2) untersuchte den im Nelkenöl enthaltenen Kohlenwasserstoff. Das zur Entfernung der Nelkensäure mit überschüssigem Kali destillirte Nelkenöl wurde nochmals mit wässerigem Kali geschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; das so erhaltene, dem Terpentin-

(1) Compt. rend. XLV, 904; Instit. 1857, 398; J. pharm. [3] XXXIII, 51. — (2) In der S. 381 angef. Abhandl.

öl ähnlich riechende Oel ergab den Siedepunkt 255° und die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$.

Oel und Stearopten von Xanthoxylum piperitum.

Stenhouse hatte früher (1) über das Xanthoxylin, einen krystallisirbaren Bestandtheil aus dem s. g. japanischen Pfeffer, der Frucht von *Xanthoxylum piperitum* De Candolle, einige Angaben gemacht, zu deren Berichtigung und Vervollständigung er nun Folgendes mittheilt (2). Bei der Destillation der zerquetschten Samen mit Wasser ging mit diesem ein flüchtiges Oel und ein krystallinischer Körper über. Das flüchtige Oel, durch starkes Erkalten von dem gröfsten Theil des auskrystallisirenden Stearoptens getrennt, destillirte gröfstentheils bei 130° (aus dem hier bleibenden Rückstand schied sich später noch Stearopten ab); dieses Destillat gab nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium, Rectificiren über Aetzkali und dann über Kalium ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes, bei 162° siedendes Oel $C_{20}H_{16}$, welches Stenhouse als *Xanthoxylen* bezeichnet; mit Chlorwasserstoff bildet dieses eine flüssige aber keine krystallinische Verbindung. Für das Stearopten, das *Xanthoxylin*, fand Stenhouse nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_4$; so gereinigt bildet es grofse seideglänzende Krystalle (die Form derselben wurde schon früher beschrieben); es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, riecht nur schwach, schmeckt schwach aromatisch, schmilzt bei 80° und erstarrt bei 78°, ist unzersetzt destillirbar, wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure umgewandelt.

Campher.

De la Lande (3) hatte früher angegeben, der Campher (der optisch-rechtsdrehende der Laurineen) werde durch Einwirkung von Schwefelsäure zu einem isomeren, die Polarisationsebene des Lichtes in geringerem Grade

(1) Jahresber. f. 1854, 639. — (2) Pharm. J. Trans. XVII, 19; Ann. Ch. Pharm. CIV, 236; J. pr. Chem. LXXIII, 179; Chem. Centr. 1858, 287. — (3) Instit. 1839, 399; Berzelius' Jahresber. XX, 381.

Campher.

drehenden Oel, welches bei längerem Erwärmen mit Kalihydrat wieder zu einem dem Campher ähnlichen aber mit geringerem Rotationsvermögen begabten festen Körper werde. Chautard (1) hat diese Angaben, welche die Möglichkeit einer Umwandlung des Camphers in eine optisch-unwirksame Modification anzudeuten schienen, geprüft. Campher wurde mit dem 4fachen Gewichte Schwefelsäurehydrat 1 bis 8 Stunden lang auf 100° erhitzt, wobei eine stetige Entwickelung von schwefliger Säure statt hatte. Die so erhaltenen Lösungen gaben bei der Fällung mit Wasser Gemenge von unverändertem Campher und einem schwärzlichen Oel; die Menge des letzteren nahm mit der Dauer der Erwärmung zu und zugleich das Rotationsvermögen ab. Das nach 12- bis 13stündigem Erhitzen Gefällte drehte die Polarisationsebene des Lichtes nicht mehr; durch Waschen des von kohliger Ausscheidung getrennten Products mit wässerigem Kali und Rectificiren über Chlorcalcium wurde ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel erhalten, welches gröfstentheils bei 240° überdestillirte (2). Dieses Destillat zeigte bei 6° das spec. Gew. 0,974, erstarrte bei — 10° nicht, wurde bei dem Kochen mit Salpetersäure unter Entwickelung salpetriger Dämpfe gelöst ohne Campher oder Camphersäure zu bilden (Wasser fällte aus der Lösung ein weiches, in Weingeist lösliches, nicht krystallisirbares Harz), durch rauchende Schwefelsäure geröthet ohne damit eine Verbindung einzugehen, durch 6stündiges Erhitzen mit schmelzendem Kalihydrat bei Luftabschlufs nicht zu Campher umgewandelt (aus der erstarrten Masse liefs sich nur eine gelbliche harzartige Substanz abscheiden, die bei behutsamem Destilliren

(1) Compt. rend. XLIV, 66; Instit. 1857, 18; J. pr. Chem. LXXI, 310; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 157. — (2) Das bei höherer Temperatur Uebergegangene wurde bei abermaligem Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat auf 100° unter Entwickelung von schwefliger Säure auch zu dem Oel $C_{16}H_{12}O_2$.

keine Spur Campher gab); es ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_2$, die Dampfdichte 4,517. Chautard bezeichnet dieses Oel als *Camphren* und ist der Ansicht, das von de la Lande untersuchte Oel sei ein Gemenge von Camphren und unverändertem Campher gewesen.

Cumarin.

Nach G. und C. Bley (1) ist Cumarin in dem Kraut der *Orchis fusca* Jacq. enthalten. 1 Kilogrm. desselben gab ihnen 2,47 Grm. krystallisirtes Cumarin.

Copal.

A. Vogel d. j. (2) fand in durchsichtigem Copal 78,1 pC. C und 10,5 H, in dem bei dem Extrahiren mit 90 procentigem Alkohol bleibenden (62 pC. betragenden) Rückstand 78,6 pC. C und 10,1 H, in dem löslichen Theile 77,6 pC. C und 10,7 H; in dem aus einer anderen Copalsorte dargestellten unlöslichen Harz 76,1 pC. C und 11,1 H. Bei 24 stündigem Digeriren des in Alkohol unlöslichen Theils des Copals mit Schwefelsäurehydrat fand keine Einwirkung statt. Fein gepulverter Copal, der in reinem Aether nur sehr unvollständig löslich ist, löst sich in jodhaltigem Aether nach einiger Zeit vollständig.

Scammonium.

F. Keller (3) hat Untersuchungen über die näheren Bestandtheile des Scammoniums ausgeführt. Er stellte das gereinigte Harz dar durch Auskochen des käuflichen mit Alkohol unter Zusatz von frisch geglühter Knochenkohle, wiederholtes Behandeln der filtrirten und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung mit Knochenkohle, bis die Flüssigkeit farblos erschien, Abdestilliren des Alkohols unter Zusatz von Wasser, und wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Wasser. Für das gereinigte Harz, welches gepulvert rein weifs war, nimmt Keller (nach dem Trocknen im leeren Raume) die Zusammensetzung $C_{76}H_{67}O_{35} = C_{76}H_{64}O_{32} + 3\,HO$ an. Bei

(1) Arch. Pharm. [2] XCII, 32; Chem. Centr. 1857, 827. — (2) N. Jahrb. Pharm. VII, 370. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIV, 63; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 147; Chem. Centr. 1858, 38.

dem Kochen mit caustischen Alkalien wird es zu einer Scammonium. Säure, der *Scammoninsäure*; diese wurde bereitet durch Eintragen von reinem Scammonium in kochende Barytlösung, wo es sich unter Entwickelung eines aromatischen Geruches löst, Ausfällen des Baryts mittelst Schwefelsäure, Beseitigung der überschüssigen Schwefelsäure mittelst Bleioxyds und des sich lösenden Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoffs; die so erhaltene stark saure Flüssigkeit gab bei dem Abdampfen bei 100° die Scammoninsäure als amorphen Rückstand. Eine Lösung dieser Säure giebt mit neutralen Metallsalzen keine Fällung, mit basisch-essigs. Bleioxyd einen voluminösen Niederschlag; die mit etwas überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung der Säure gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen flockigen Niederschlag, für welchen (nach wiederholtem Lösen in verdünnter Essigsäure, Fällen mittelst der kleinsten Menge Ammoniak, Trocknen über Schwefelsäure) Keller die Zusammensetzung 4PbO, $C_{76}H_{64}O_{43}$ annimmt (dieses Salz verliert bei 120 bis 130° Nichts an Gewicht). Keller betrachtet die freie Säure als $C_{76}H_{68}O_{47} = C_{76}H_{64}O_{32} + 11\,O + 4\,HO$. — Bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf diese Säure oder die alkalische Harzlösung tritt Spaltung ein zu Zucker, *Scammonolsäure* und sich verflüchtigende Buttersäure. Die Scammonolsäure scheidet sich bei dem Kochen einer Lösung der Scammoninsäure oder einer Lösung des Scammoniums in Kalilauge mit überschüssiger Schwefelsäure (unter fortwährendem Ersatz des verdampfenden Wassers, da sonst leicht Bräunung eintritt) bald in Oeltröpfchen ab, die sich zu einer aufschwimmenden, bei dem Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrenden Schichte vereinigen; sie schmilzt bei 55 bis 56°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether (die Lösungen reagiren sauer; aus der alkoholischen Lösung krystallisiren mikroscopische Nadeln); Keller giebt ihr die Formel $C_{36}H_{36}O_7$ und betrachtet sie als zweibasische Säure. Nach seinen Versuchen, die Mengenverhältnisse der bei dieser Spaltung

auftretenden Producte zu ermitteln, glaubt er für diese Zersetzung die Gleichung : $C_{76}H_{68}O_{47} = 2\,C_{12}H_{12}O_{12} + C_8H_8O_4 + C_{36}H_{36}O_7 + 4\,C_2O_3$ aufstellen zu dürfen; die Oxalsäure liefs sich indessen nicht nachweisen.

Farbstoffe. Indigo und davon sich Ableitendes.

O. L. Erdmann (1) hat nachgewiesen, dafs Indigblau im feuchten Zustande durch ozonhaltige Luft sehr leicht zu Isatin umgewandelt wird.

J. Löwenthal (2) hat Untersuchungen angestellt zur Entscheidung der Frage, ob das Indigweifs als Indigblau — Sauerstoff + Wasser, oder als Indigblau + Wasserstoff zu betrachten ist. Er suchte zunächst zu ermitteln, ob alle einer höheren Oxydation fähigen Körper bei Gegenwart von Alkali das Indigblau in Indigweifs überführen können; er fand, früheren Angaben widersprechend, dafs schwefligs. und phosphorigs. Salze, Schwefelkalium, Schwefelcalcium und Manganoxydulsalze diese Umwandlung des Indigblau's nicht bewirken können; auch arsenigs. Natron bewirkt dieselbe nicht (3). Aus weiteren Versuchen über die Umwandlung des Indigblau's in Indigweifs und über das Verhalten der die Umwandlung bewirkenden und der sie nicht bewirkenden Substanzen gegen andere Oxyde (Kupferoxyd, Chromsäure, Wismuthoxyd) in alkalischer Lösung zieht er die Schlufsfolgerung, dafs das Indigweifs nicht Indigblau + Wasserstoff, sondern Indigblau — Sauerstoff sei, welchen Schlufs er in einer Fortsetzung dieser Untersuchungen ausführlicher rechtfertigen werde.

(1) J. pr. Chem. LXXI, 209. — (2) J. pr. Chem. LXX, 463; Dingl. pol. J. CXLVI, 362. — (3) Schwefels. Indigo verhält sich anders als unveränderter; wird schwefels. Indigo mit überschüssigem kohlens. Kali oder Natron versetzt und nun Schwefelwasserstoff eingeleitet, so findet sofort Bildung von Indigweifs statt.

Carajuru o. Chica.

Erdmann (1) hat das als *Carajuru* oder *Chica* bezeichnete Farbematerial untersucht, welches aus den Blättern der *Bignonia Chica* am Orinoco u. a. gewonnen wird (es scheidet sich nach längerer Einwirkung des Wassers auf die Blätter als rothes Satzmehl ab). Es kommt im Handel in blutrothen Kuchen vor; bei längerer Einwirkung des Lichtes nimmt es bräunliche Färbung an, beim Drücken und Reiben mit einem glatten Körper goldgrünen Glanz. Es enthält Nichts Krystallinisches. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in siedendem Alkohol (die rothe Lösung setzt bei dem Erkalten etwas rothes Pulver ab, das, wie auch die Lösung selbst, bei längerer Einwirkung des Lichtes bleicht; eingedampft hinterläfst sie eine unkrystallinische rothe Masse), wenig in Aether mit gelber Färbung. Es wird durch Chlor hellbräunlich gefärbt, löst sich theilweise in wässeriger Salzsäure zu dunkelbraungelber Flüssigkeit (das Rückständige ist wenig gefärbt), in warmer verdünnter Schwefelsäure zu gelber bis orangefarbener Lösung, die bei dem Erkalten eine unkrystallinische gelbrothe körnige Substanz ausscheidet und mit Ammoniak einen aschereichen dunkelpurpurrothen Niederschlag giebt. Eine Mischung von Salzsäure und Alkohol zieht den färbenden Stoff des Carajuru mit rothgelber Farbe aus, und kohlens. Ammoniak fällt aus der Lösung einen dunkelrothen, auch viel Asche enthaltenden Niederschlag. Kohlens. Kali und Natron ziehen selbst bei dem Kochen nur Spuren unter gelblicher Färbung aus, während das Rückständige dunkler gefärbt wird. Aetzkali löst das Farbematerial mit braunrother Färbung, und Säuren fällen aus der Lösung einen gelbrothen Niederschlag; Ammoniak löst es theilweise mit gelbrother Färbung; alkoholische Ammoniak-

(1) J. pr. Chem. LXXI, 198; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 753; Dingl. pol. J. CXLVII, 466; Chem. Gaz. 1857, 465. (Boussingault's frühere Untersuchung dieses Farbematerials Ann. ch. phys. [2] XXVII, 315; Berzelius' Jahresber. V, 251.)

Carajuru c. Chica.

oder Kalilösung löst es reichlich unter tief-blutrother Färbung, und die Lösung wird durch Säuren rothgelb gefärbt. Bei der Behandlung des Carajuru mit Kali, Traubenzucker und Wasser oder Alkohol in einer verschlossenen Flasche (wie bei der Reduction des Indigo's nach Fritzsche's Verfahren) entsteht eine violette Lösung, die an der Luft sich augenblicklich bräunt, bei Luftabschlufs zu Salzsäure gesetzt einen rothgelben Niederschlag giebt. Versuche, mit dem Carajuru Zeuge zu färben, gelangen nicht. Bei der trockenen Destillation giebt dasselbe ein rothgelbes öliges Product. — Zur Isolirung der eigentlichen färbenden Substanz, die zusammen mit zerstörtem Pflanzenzellgewebe das Carajuru darstellt, wurde letzteres mit Alkohol ausgekocht und der Abdampfrückstand des Decocts mit Aether digerirt; das in diesem sich nicht Lösende war eine braunrothe, nur wenig Asche enthaltende, in Ammoniak vollständig lösliche Masse, welche (über Schwefelsäure getrocknet) 59,6 pC. Kohlenstoff und 35,0 Wasserstoff ergab (*A*). Der durch Ausziehen des Carajuru mit einer Mischung von Alkohol und etwas Schwefelsäure, und Fällen des Auszugs mit kohlens. Ammoniak erhaltene rothe Körper gab (bei 100° getrocknet und nach Abrechnung der Asche) 63,1 pC. Kohlenstoff und 4,9 Wasserstoff (*B*). Durch Behandlung des Carajuru mit erwärmter Salpetersäure wurde neben Pikrinsäure, Oxalsäure und Blausäure hauptsächlich eine Säure erhalten, die als *Anissäure* nachgewiesen wurde; diese entsteht auch bei gelindem Erwärmen des Carajuru mit verdünnter Chromsäure, und, ohne dafs sich dabei erheblich rothe Dämpfe entwickeln, bei dem Behandeln des durch Alkohol ausgezogenen Carajururoths mit Salpetersäure. Erdmann hält es für wahrscheinlich, dafs der rothe Farbstoff des Carajuru mit Anissäure $C_{16}H_8O_6$ isomer sei (dieser Formel entspricht annähernd die Zusammensetzung *B*), oder 1 Aeq. Wasser mehr enthalte (die Zusammensetzung *A* entspricht nahezu der Formel $C_{16}H_9O_7$).

Farbstoff im Buchwaizen.

E. Schunck (1) fand es nicht bestätigt, dafs der gemeine Buchwaizen (*Polygonum fagopyrum*) bei der Gährung Indigoblau liefere. Er fand dagegen in dieser Pflanze einen gelben, in kleinen Nadeln krystallisirbaren Farbstoff (2), welcher in kaltem Wasser sich wenig, in siedendem reichlicher und in Alkohol noch leichter löst, in Alkalien mit dunkelgelber Färbung löslich ist, durch Salzsäure und Schwefelsäure dunkelorange gefärbt, durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt, durch kochende Salpetersäure zu Oxalsäure umgewandelt, in alkalischer Lösung der Luft längere Zeit dargeboten zu einer in Wasser leicht löslichen amorphen Substanz wird, mit Bleioxyd eine gelbe Verbindung giebt und in wässeriger Lösung gebeizten Kattun lebhaft färbt; 1000 Th. frischer Buchwaizenblätter gaben etwas mehr als 1 Th. des krystallisirten Farbstoffs, welcher nach Schunck entsprechend dem Aequivalentverhältnifs $C_8H_2O_2$ zusammengesetzt ist und wahrscheinlich mit Rutin (3) und Ilixanthin (vgl. bei Pflanzenchemie) identisch sei.

Flavin.

Es wurde schon früher besprochen (4), dafs mit dem Rutin (der Rutinsäure) auch der Farbstoff der Quercitronrinde, das Quercitrin, wahrscheinlich identisch ist, und ferner (5), dafs das als *Flavin* im Handel vorkommende Farbematerial wohl auch derselbe Farbstoff ist. Dieses fand auch C. R. König (6), welcher durch die Untersuchung der Eigenschaften und der Zusammensetzung von gereinigtem Flavin und durch die Bestätigung, dafs es sich durch Säuren zu Zucker und Quercetin spalten läfst, seine Identität mit dem Rutin oder Quercitrin nachwies. Dafs indessen unter dem Namen Flavin verschie-

(1) Chem. Gaz. 1858, 18; Dingl. pol. J. CXLVII, 465. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 713. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 562; f. 1853, 535; f. 1855, 698. — (4) Jahresber. f. 1855, 698. — (5) Jahresber. f. 1856, 825. — (6) J. pr. Chem. LXXI, 98; Dingl. pol. J. CXLV, 304; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 493.

dene Substanzen in Handel gebracht wurden, geht daraus hervor, dafs ein von Bolley (1) untersuchtes Flavin nicht Quercitrin (oder ein Quercitrin enthaltendes Extract der Quercitronrinde) war, sondern das durch Einwirkung von Säuren auf Quercitrin entstehende Spaltungsproduct des letzteren, das Quercetin, welches ein ungleich gröfseres Färbevermögen hat (2).

Farbstoff der chinesischen Gelbschoten.

Wie Rochleder (3) mittheilt hat Mayer gefunden, dafs der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten (4) ein gepaartes Kohlehydrat ist; bei der Einwirkung von Salzsäure scheide sich krystallisirbarer Zucker aus. Der Farbstoff der Gelbschoten sei wahrscheinlich mit dem des Safrans identisch; während jener Farbstoff selbst nicht echt färbt, färbe das aus ihm zu erhaltende Zersetzungsproduct schön goldgelb.

Hämatoxylin.

Für die Krystalle des Hämatoxylins bestätigte Rammelsberg (5) die Bestimmung H. Kopp's (6), dafs sie quadratische Combinationen $\infty P \infty$ (mit untergeordnetem ∞P). P sind; er fand P : P in den Endkanten = 123°25' ungefähr.

Purree o. Jaune indien.

Für die, in dem als *Purree* oder *Jaune indien* bezeichneten Farbstoff enthaltene Euxanthinsäure (Purrinsäure), das durch Erhitzen derselben entstehende Euxanthon (Purrenon) und die Substitutionsproducte beider Körper hatte Laurent andere Formeln aufgestellt, als die von Erdmann und Stenhouse vorher gegebenen waren (7). Erdmann (8) hat jetzt, namentlich auch nach neueren Analysen des Euxanthons, die Laurent'schen Formeln als die anzunehmenden anerkannt, nämlich für

(1) Aus d. Schweizer. polytechn. Zeitschr. 1857, II, 51 in Dingl. pol. J. CXLV, 134; Chem. Centr. 1857, 621. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 616; f. 1856, 824. — (3) Wien. Acad. Ber. XXIV, 41; J. pr. Chem. LXXII, 394; Chem. Centr. 1858, 96. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 456; f. 1853, 536; f. 1854, 663. — (5) In der S. 5 angef. Schrift, 223. — (6) Einleitung in die Krystallographie, 164. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1849, 456 f. — (8) J. pr. Chem. LXXI, 195.

Euxanthinsäure	$C_{42}H_{18}O_{22}$	Euxanthon	$C_{40}H_{12}O_{12}$
Das Silbersalz	$C_{42}H_{17}AgO_{22}$	Chloreuxanthon	$C_{40}H_9Cl_3O_{12}$
Chloreuxanthinsäure	$C_{42}H_{16}Cl_2O_{22}$	Bromeuxanthon	$C_{40}H_9Br_3O_{12}$.
Nitroeuxanthinsäure	$C_{42}H_{17}(NO_4)O_{22}$		

Ueber Farbstoffe vgl. auch den Bericht über Pflanzenchemie und über technische Chemie (Färberei).

Holzsubstanz.

F. Schulze (1) hat einen Beitrag zur Kenntnifs des Lignins und seines Vorkommens im Pflanzenkörper veröffentlicht. Er vertheidigt die Ansicht, dafs in den Zellwänden Cellulose das eigentliche formbedingende Material ist, welches aber von Lignin in wechselnden Mengen imprägnirt ist. Zur Befreiung der Cellulose von Lignin und anderen begleitenden Substanzen empfiehlt er eine Mischung von chlors. Kali und Salpetersäure, welche hinlänglich verdünnt (3 Th. chlors. Kali auf 20 Th. Salpetersäure von höchstens 1,16 spec. Gew.) und genügend lange Zeit einwirkend die Cellulose im Wesentlichen unverändert lasse, die anderen Substanzen aber so verändere, dafs sie nun in Wasser und Alkohol löslich sind (selten nur sei noch Behandlung mit verdünnten Alkalien nothwendig). Schulze fand für schwedisches Filtrirpapier nach dem Trocknen bei 120° die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$ bestätigt und nimmt diese Formel als die der Cellulose an (2); er hat für verschiedene Holzsubstanzen den Gewichtsverlust, wie er bei längerem Maceriren mit der Mischung von Salpetersäure und chlors. Kali sich ergiebt und den er als Ligningehalt betrachtet, bestimmt und die Elementarzusammensetzung des Rückstands ermittelt, welche der der Cellulose meistens ziemlich nahe kam. Er folgert aus seinen Versuchen,

(1) Aus dessen Beitrag : zur Kenntnifs des Lignins und seines Vorkommens im Pflanzenkörper, Rostock 1856, in Chem. Centr. 1857, 321. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 541.

Holzsubstanz.

dafs der durchschnittliche Ligningehalt der Hölzer etwa 50 pC. beträgt, und hieraus, der Annahme dafs die von Harzen, Gerbsäuren u. a. befreiten Holzarten etwa 50 pC. Kohlenstoff und 6 pC. Wasserstoff enthalten, und der bekannten Zusammensetzung der Cellulose leitet er ab, dafs dem Lignin eine durch die empirische Formel $C_{38}H_{24}O_{20}$ ausdrückbare Zusammensetzung zukomme. Die Versuche, das Lignin zum Zweck der directen Analyse desselben zu isoliren, waren erfolglos.

A. Vogel d. j. (1) untersuchte den im Innern eines Eichstammes gebildeten Moder und unverändertes Holz von demselben Stamme. Er fand (die Trockentemperatur ist nicht angegeben)

im Holz :	49,5 pC. C ;	5,8 H ;	1,5 Asche,
„ Moder :	52,5 „ „	5,0 „	1,9 „

Nach Daubrée (2) wird Tannenholz, mit Wasser in einem dicht verschlossenen Gefäfse längere Zeit auf etwa 400° erhitzt, zu einer ganz das Aussehen von Steinkohle zeigenden schwarzen, glänzenden, dichten, harten, aus Kügelchen bestehenden, die Electricität nicht leitenden, bei dem Glühen nur Spuren flüchtiger Substanzen ausgebenden, selbst im Sauerstoffstrom nur langsam verbrennenden Masse.

Hervé Mangon (3) untersuchte Holz (von den Rostpfählen einer alten Brücke über die Gélise bei Mézin), welches, im Flufswasser stets untergetaucht, zu einer dunkelbraunen, im feuchten Zustand wenig Zusammenhang zeigenden Masse geworden war; diese ergab (lufttrocken) 43,9 pC. Kohlenstoff, 7,8 Wasserstoff, 0,5 Stickstoff, 39,7 Sauerstoff, 8,1 Asche. Mangon findet die Veranlassung, wefshalb dies stets unter Wasser befindliche Holz sich so veränderte, in der Einwirkung von unten aufsteigender, Quellsäure und Quellsatzsäure enthaltender Quellwasser.

(1) N. Jahrb. Pharm. VII, 367. — (2) Ann. min. [5] XII, 305. — (3) Aus d. Bull. de la Soc. d'Encourag., September 1857, 634 in Dingl. pol. J. CXLVI, 428.

Holzsubstanz.

Peligot (1) untersuchte ein dem äufseren Ansehen nach wohlerhaltenes Holz von einem alten Uferbau bei Carthago, welches hier der Einwirkung des Meerwassers lange ausgesetzt gewesen war. Das Holz, welches noch erkennen liefs dafs es von einer Coniferenart stammte, enthielt 9,5 pC. Wasser, 47,2 kohlens. Kalk, 2,5 kohlens. Magnesia, 7,2 Chlornatrium (keine Kalisalze), 1,6 schwefels. Kalk, 0,3 Thonerde und Eisenoxyd, 0,1 Kieselerde, 31,6 organische Substanz; letztere ergab, bei 120° getrocknet und nach Abzug der Asche, 60,0 u. 58,6 pC. Kohlenstoff, 5,9 u. 5,8 Wasserstoff, 0,6 Stickstoff, 33,5 u. 35,0 Sauerstoff, näherte sich also durch ihren den des normalen Holzes übersteigenden Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz der Braunkohlen.

Stärkmehl.

Ueber das Stärkmehl, sein Vorkommen, die Entwickelung, die Structur, die Auflösungs- und Quellungserscheinungen der Stärkmehlkörner hat Nägeli (2) Mittheilungen gemacht. — Nach Melsens (3) läfst sich durch längere Einwirkung von verdünnten Säuren bei wenig erhöhter Temperatur, von organischen Säuren, Diastase oder Pepsin auf Stärkmehlkörner denselben der ganze Gehalt an eigentlicher, mit Jod sich blau färbender Stärkmehlsubstanz entziehen, ohne dafs die Form- oder Structurverhältnisse der Körner im Geringsten abgeändert werden. Die so behandelten Körner werden durch Jodwasser nur gelblich oder röthlich gefärbt; werden sie erst mit Jodwasser, dann vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so können sie, unter Beibehaltung ihrer Form, wieder blaue Färbung zeigen. Melsens vermuthet, dafs die Hüllen der Stärkmehlkörner aus einer stickstoffhaltigen und einer der Cellulose nahestehenden Substanz bestehen. Auf das polarisirte Licht scheinen die von eigentlicher stärkmehlhaltiger Substanz befreiten Stärkmehlkörner nicht mehr einzuwirken.

(1) Compt. rend. XLIV, 933; Ann. ch. phys. [3] LII, 303. — (2) Aus der botan. Zeitschr. Flora, 1856, Nr. 38 bis 41 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 256. — (3) Instit. 1857, 161.

Stärkmehl.

Verschiedene im Handel vorkommende Stärkmehlsorten (den Gehalt derselben an Wasser, Kleber, Faser, Asche und reinem Stärkmehl, welches letztere 74 bis 84 pC. betrug) untersuchte Just. Wolff (1); über die Zusammensetzung und den Nahrungswerth der Rückstände von der Stärkmehlfabrikation aus Kartoffeln machte Scheven (2) Mittheilung.

Gélis hat Untersuchungen über die Veränderungen des Stärkmehls beim Erhitzen ausgeführt, welche, 1857 auszugsweise durch einen Bericht von Pelouze (3) bekannt geworden, 1858 vollständigere Veröffentlichung fanden (4). Wir geben hier die Resultate. Der Zweck der Untersuchung war, namentlich die bei Einwirkung der Hitze auf Stärkmehl sich bildenden gefärbten Substanzen genauer kennen zu lernen. Um diese in gröfserer Menge zu erhalten, wurde das Stärkmehl in einem flachen, an Einer Seite stark erhitzten Gefäfse unter stetem Umrühren geröstet, bis es sich, in einem gleichsam zusammengesinterten Zustand, von dem Boden des Gefäfses leicht ablösen liefs und stechende Dämpfe auszustofsen anfing; das Product wurde zur Absonderung der verkohlten Theile in heifsem Wasser gelöst, der Auszug zur Extractdicke eingedampft, der Rückstand in kleinen Portionen in einem Luftbad getrocknet und zur Vollendung der Röstung während einiger Zeit auf 220 bis 230° erhitzt. So wurde eine schwammige, an der Luft sich nicht verändernde, nicht zerfliefsliche aber in Wasser vollständig zu dunkelbrauner Flüssigkeit lösliche Masse erhalten, deren wesentlicher Bestandtheil nach Gélis eine als *Pyrodextrin* bezeichnete Substanz ist. Zur Reindarstellung der letzteren (namentlich zur Trennung von etwa noch beigemengtem Dextrin)

(1) J. pr. Chem. LXXI, 86; Dingl. pol. J. CXLV, 451; Chem. Centr. 1857, 764. — (2) Chem. Centr. 1857, 888. — (3) Compt. rend. XLV, 991; Chem. Centr. 1858, 164. — (4) Ann. ch. phys. [3] LII, 388; J. pharm. [3] XXXIII, 405.

Stärkmehl.

versetzt Gélis die Lösung mit Alkohol, so lange sich noch dunkelgefärbte Flocken ausscheiden, und wiederholt das Lösen des Niederschlags in Wasser und die Ausfällung mittelst Alkohol. Das reine Pyrodextrin ist braun, getrocknet hart und brüchig, wenn nicht vollständig getrocknet glänzend und elastisch; es löst sich in 22grädigem Alkohol nur spurenweise, nicht in starkem Alkohol und in Aether, leicht in Wasser zu sepiafarbiger klebriger Flüssigkeit; es erleidet bei 200 bis 210° keine weitere Veränderung, während die beim Erhitzen des Zuckers entstehenden Substanzen (S. 497 ff.) hier zu verkohlen beginnen; es giebt mit Salpetersäure Oxalsäure, wird durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure selbst in der Wärme nur sehr langsam angegriffen, durch diese Säuren im concentrirten Zustande zu einem wenig löslichen braunen Pulver umgewandelt während die Flüssigkeit sich färbt; es reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung, Gold und Silber aus ihren Salzen; seine Lösung wird durch wässeriges Jod nicht purpurroth gefärbt, durch Thonerdehydrat entfärbt. Das bei 160° getrocknete Pyrodextrin ergab die Zusammensetzung $C_{48}H_{37}O_{37}$; der Luft ausgesetzt zieht es rasch 3 Aeq. Wasser an. Die wässerige Lösung giebt mit Barytwasser einen in Wasser schwer löslichen, mit alkoholhaltigem Wasser auszuwaschenden braunen Niederschlag, bei 160° getrocknet $C_{48}H_{36}O_{36}$, 2BaO; sie wird durch wässeriges einfach-essigs. Bleioxyd nicht gefällt, aber auf Zusatz von etwas Alkohol zu der Mischung beider Lösungen entsteht ein schwarzer zäher Niederschlag, getrocknet $C_{48}H_{36}O_{36}$, PbO. — Das Pyrodextrin scheint das einzige gefärbte Product zu sein, welches bei nicht allzustarker Einwirkung der Wärme auf Stärkmehl sich bildet, und ist nach Gélis in allen bis zur Bräunung erhitzten stärkmehlhaltigen Substanzen enthalten.

Gummi.

Neubauer (1) hat seine Untersuchungen über das

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 105; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 255; Chem. Centr. 1857, 590.

Gummi.

Arabin (1) wieder aufgenommen. Er fand es bestätigt, dafs das reine Arabin (dargestellt durch Lösen von farblosem arabischem Gummi in kaltem Wasser, Ansäuren der colirten Lösung mit wenig Salzsäure, Fällen mit Alkohol, vollständiges Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol, und mehrmaliges Wiederholen dieser Operationen) Lackmus stark röthet und sogar in concentrirter Lösung die Kohlensäure aus kohlens. Natron austreibt. Weitere Resultate seiner Untersuchung sind folgende. Das reine Arabin ist, so lange es feucht ist, in Wasser leicht löslich, aber nach dem Trocknen hat es diese Eigenschaft verloren, quillt dann nur froschlaichartig auf und löst sich erst nach Zusatz einer Basis zu einer schleimigen Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des ganz reinen Arabins wird durch Alkohol nicht gefällt, aber der Zusatz eines Tropfens Salz- oder Salpetersäure oder einer Salzlösung bewirkt augenblicklich in dieser Mischung vollständige Fällung. Die mit Alkohol versetzte Lösung des Arabins bleibt auch nach wochenlangem Stehen klar oder zeigt höchstens ein schwaches Opalesciren ohne eigentliche Fällung. Das Arabin geht mit Kalk, Magnesia, Kali, Natron u. a. lösliche Verbindungen ein, die durch Alkohol gefällt werden, sich in Wasser zu einem Schleim lösen und je nach der Menge der zugesetzten Basis saure, neutrale oder alkalische Reaction zeigen. Das arabische Gummi löst sich in Wasser immer mit saurer Reaction auf und ist als ein saures Salz des Arabins mit Kalk, Magnesia und Kali zu betrachten; Neubauer erinnert, dafs Löwenthal und Hausmann (2) in der Asche des feinsten arabischen Gummi's 96 pC. der kohlens. Salze dieser Basen fanden.

Gélis (3) hat über die Umwandlung von löslichem Gummi in unlösliches (Pflanzenschleim) Folgendes angegeben.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 624. — (2) Jahresber. f. 1858, 586. — (3) Compt. rend. XLIV, 144; J. pharm. [3] XXXI, 216; J. pr. Chem. LXXI, 378; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 566.

Gummi.

Arabisches Gummi, bei 100° getrocknet $C_{12}H_{11}O_{11}$, wird bei 120° zu $C_{12}H_{10}O_{10}$ ohne, abgesehen von dem Wasserverlust, wesentlich verändert zu werden (1), und ist dann noch fast vollständig in Wasser löslich. Wird aber das Gummi längere Zeit einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt, so geht es, ohne weiteren Gewichtsverlust, fast vollständig in eine Substanz über, die in Wasser nur aufquillt aber sich nicht mehr darin löst. Bei 150° wird das Gummi, indem es diese Umwandlung erleidet, in den die Wandungen des Gefäfses berührenden Theilen gelblich, aber der innere Theil der Masse ist ohne Färbung zu erleiden umgewandelt. Das künstlich dargestellte Cerasin, wie Gélis die umgewandelte Substanz nennt, giebt bei Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure, bei längerem Kochen mit Wasser eine lösliche Gummiart, welche übrigens (entgegen der von Guerin-Varry für das aus Cerasin in gleicher Weise entstehende lösliche Gummi ausgesprochenen Ansicht) doch vielleicht von dem arabischen Gummi verschieden sei; diese letztere Gummiart wird bei 150° wieder zu unlöslichem Gummi (künstlichem Cerasin).

Rohrzucker.

Nach Göfsmann (2) enthält die jetzt in Nordamerika ihres Zuckergehalts wegen zu einer wichtigen Culturpflanze werdende Graminee *Sorghum saccharatum* allen Zucker als Rohrzucker; sie liefert 70 bis 75 pC. Saft, aus welchem sich 6 bis 7 pC. guter Candisrohzucker nebst wohlschmeckender Melasse darstellen liefsen. — H. Karsten (3) theilt mit, dafs in dem Honig der *Polybia apicipennis* Saussure, einer unter den Wendekreisen in Amerika sehr verbreiteten Wespe, Rohrzucker in grofsen Krystallen vorkommt.

Gélis (4) hat die Resultate seiner Versuche über die

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 624. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIV, 335. — (3) Pogg. Ann. C, 550; J. pr. Chem. LXXI, 315; Chem. Centr. 1857, 528. — (4) Compt. rend. XLV, 590; Instit. 1857, 354; J. pharm. [3] XXXII, 424; Chem. Centr. 1858, 163; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LII, 352. Pelouze's Bericht Compt. rend. XLV, 988. Vgl. Völckel's Untersuchungen im Jahresber. f. 1852, 651.

Rohrzucker. Veränderungen des Rohrzuckers bei höherer Temperatur mitgetheilt. Der, im Allgemeinen bisher als eine einzige Substanz $C_{12}H_9O_9$ einschliefsend betrachtete Caramel ist nach seinen Untersuchungen ein Gemenge verschiedener gefärbter Substanzen, die zum Theil in Wasser löslich, zum Theil darin unlöslich sind. Unter den ersteren unterscheidet er drei eigenthümliche Substanzen, die er als Caramelan, Caramelen und Caramelin benennt, und welche seiner Angabe nach in dieser Reihenfolge bei der Einwirkung der Wärme auf den Rohrzucker entstehen. — Bei der Behandlung von gewöhnlichem Caramel mit 84procentigem Alkohol wird ersterer manchmal vollständig, manchmal mit Hinterlassung eines (bis zu 40 pC. betragenden) Rückstands gelöst; die Lösung enthält Caramelan, unverändert gebliebenen Zucker und manchmal Spuren von Caramelen. Gélis stellt das reine *Caramelan* aus dieser Lösung dar durch Beseitigung des unverändert gebliebenen Zuckers mittelst Gährung, Eindampfen des Filtrats zur Trockne, Wiederauflösen des Rückstands in Alkohol wobei das Caramelen ungelöst bleibt, Eindampfen der Lösung. Das Caramelan, welches dem gewöhnlichen Caramel seine characteristischen Eigenschaften verleiht, ist eine braune, bei gewöhnlicher Temperatur harte und spröde, bei 100° sehr weiche, geruchlose, stark bitter schmeckende, zerfliefsliche und in Wasser leichtlösliche, auch in wässerigem Alkohol noch ziemlich, aber in wasserfreiem Alkohol nur wenig und in Aether gar nicht lösliche Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_9O_9$. Es reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung, Gold und Silber aus ihren Salzen. Durch Salpetersäure wird es zu Oxalsäure. Die wässerige Lösung wird durch neutrale Metallsalze nicht gefällt; die alkoholische Lösung giebt mit einer eben solchen von einfach-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag $C_{12}H_8O_8$, PbO, mit einer bis zu vollständiger Fällung zugesetzten ammoniakalischen Lösung von essigs. Bleioxyd einen Niederschlag $C_{12}H_8O_8$, 2 PbO, mit einer überschüssig zugesetzten holzgeistigen Lösung von Baryt

Rohrzucker.

einen Niederschlag $C_{12}H_8O_8$, 2 BaO. Bei 190° verliert das Caramelan Wasser und geht es in die folgenden Substanzen über. — Der bei Behandlung des gewöhnlichen Caramels mit 84procentigem Alkohol bleibende Rückstand giebt an kaltes Wasser *Caramelen* ab, welches aus der Lösung durch Eindampfen oder durch Fällen mit absolutem Alkohol erhalten und durch Wiederauflösen in Wasser von etwas beigemischtem Caramelin befreit werden kann. Das Caramelen ist fest und brüchig, mahagonyroth, nicht hygroscopisch, löslich in Wasser (es zeigt ein etwa 6mal stärkeres Färbevermögen als das Caramelan) und verdünntem Alkohol, schwer löslich in starkem Alkohol und unlöslich in Aether. Auch es reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung und giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. Seine Zusammensetzung ist $C_{36}H_{25}O_{25}$; eine Barytverbindung (erhalten durch Zusatz von Barytwasser zu einer mit Alkohol versetzten wässerigen Caramelenlösung bis zur Entfärbung der letzteren, oder durch Zusatz von Caramelenlösung zu überschüssigem Barytwasser und Fällen mittelst Alkohol) ergab die Zusammensetzung $C_{36}H_{24}O_{24}$, BaO; Gélis beschreibt auch Bleioxydverbindungen von $C_{36}H_{24}O_{24}$ mit 1 PbO, 4 PbO und 6 PbO. — Der Caramel enthält, wenn er stark erhitzt gewesen war, aufser den beiden vorstehenden, in kaltem Wasser löslichen Substanzen auch darin unlösliche, namentlich *Caramelin*, welches nach Gélis sich in verschiedenen Zuständen von gleicher Zusammensetzung zeigen kann. Er unterscheidet für das Caramelin einen Zustand *A*, in welchem es in Wasser löslich ist; einen Zustand *B*, wo es unlöslich in Wasser, löslich in anderen Lösungsmitteln ist; einen Zustand *C*, wo es in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Er giebt bezüglich dieser Zustände Folgendes an. Caramelin *B* und *C* ist in den bei Behandlung des Caramels mit kaltem Wasser bleibenden Rückständen enthalten; das Caramelin *B* kann aus denselben durch siedendes Wasser (wobei *B* in *A* übergehe), 60procentigen Alkohol oder alkalische Flüssigkeiten ausgezogen werden.

Rohrzucker. Bei dem Eindampfen der heifs bereiteten wässerigen Lösung (aus der sich bei dem Erkalten Nichts absetzt) scheidet sich das Caramelin in Häuten, bei der Fällung mit Alkohol als reichlicher Niederschlag aus, beidemale aber in der Modification *B*, ebenso wenn es aus Lösungen in alkalischen Flüssigkeiten durch Säuren gefällt wird. Wird aber das Caramel *B* getrocknet, oder auch im feuchten Zustande mehrere Tage lang stehen gelassen, so geht es in den Zustand *C* über und ist dann in allen Lösungsmitteln unlöslich. Das Caramelin *B*, welches in kaltem Wasser und in starkem Alkohol unlöslich ist, löst sich in einer Mischung beider Flüssigkeiten; sein Färbevermögen ist 12mal gröfser als das des Caramelans. Das Caramelin ist eine nicht schmelzbare schwarze glänzende Substanz; auch es reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung, Gold und Silber aus ihren Lösungen; seine Lösung wird durch fast alle Metallsalze gefällt. Das bei 120° getrocknete Caramelin ist nach Gélis $C_{96}H_{51}O_{51}$ (1); er beschreibt die Verbindungen $C_{96}H_{50}O_{50}$,BaO, $C_{96}H_{50}O_{50}$,2 BaO, $C_{96}H_{50}O_{50}$, PbO. — Gélis hebt hervor, dafs die hier von ihm beschriebenen Substanzen sich von dem Zucker durch Austreten der Elemente des Wassers ableiten, zugleich aber unter Erhöhung das Atomgewichts der entstehenden Körper, welche mit einem Freiwerden von Wärme verbunden ist. Als Beweis hierfür führt er an, dafs bei dem Erhitzen grofser Mengen von Zucker in einem Metallbad, dessen Temperatur 210° nicht übersteigt, derselbe nach dem Schmelzen (bei 160 bis 165°) und zunehmender Bräunung sich mit grofser Lebhaftigkeit und unter Aufblähen zu zersetzen beginnt und die Lebhaftigkeit dieser Umsetzung, wenn sie einmal eingeleitet ist, selbst nicht durch Verminderung der von aufsen einwirkenden Wärme gehemmt wird. Setzt man

(1) In seiner ersten Mittheilung (Compt. rend. XLV, 590) hatte Gélis angegeben, das Caramelin sei $C_{96}H_{50}O_{50}$, 2 HO und verhalte sich wie eine zweibasische Säure.

Rohrzucker.

den Zucker einer Temperatur von 190° aus, so lassen sich die im Vorstehenden beschriebenen Producte nach einander erhalten; bei dieser Temperatur enthält, wenn krystallisirter Rohrzucker angewendet wurde und der Gewichtsverlust 10 pC. beträgt, der Rückstand fast reines Caramelan; bei einem Gewichtsverluste von 14 bis 15 pC. ist der Rückstand vorzugsweise reich an Caramelen, bei einem Gewichtsverlust von 20 pC. besteht er fast ganz aus Caramelin.

Krümelzucker giebt nach Gélis bei Einwirkung der Wärme Producte, die dem Caramelan, dem Caramelen und dem Caramelin ähnlich, aber doch nicht damit identisch seien; Genaueres über diese Producte hat er nicht mitgetheilt.

Mycose.

Die zuerst von Wiggers (1) aus dem Mutterkorn erhaltene Zuckerart, welche später von Liebig und Pelouze (2) als Mannit betrachtet worden war, ist nach Mitscherlich's Untersuchung (3) allerdings eine eigenthümliche. Zur Darstellung derselben wird das Mutterkorn am besten fein gepulvert mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit basisch-essigs. Bleioxyd gefällt, das Filtrat nach Abscheidung des darin enthaltenen Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff im Wasserbade zu Syrupconsistenz eingedampft (läfst eine Probe beim Lösen in Wasser einen Rückstand, ist das Ganze nochmals zu lösen und das Filtrat einzudampfen); bei längerem Stehen der concentrirten Flüssigkeit bilden sich Krystalle der eigenthümlichen, von Mitscherlich als *Mycose* (μῦκος, Pilz) bezeichneten Zuckerart, die durch Abspülen mit Alkohol und Umkrystallisiren rein erhalten werden. Aus 2 Kilogrm. Mutterkorn wurden 2 Grm.

(1) Ann. Ch. Pharm. I, 129; Berzelius' Jahresber. XIII, 275. — (2) Ann. Ch. Pharm. XIX, 285; Berzelius' Jahresber. XVIII, 271. — (3) Berl. Acad. Ber. 1857, 469; J. pr. Chem. LXXIII, 65; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CVI, 15; Chem. Centr. 1858, 93; Instit. 1858, 112; Ann. ch. phys. [3] LIII, 232; Chem. Gaz. 1858, 123; Cimento VII, 272.

Mycose. Mycose erhalten (das Mutterkorn von 1856 ergab fast Nichts von dieser Zuckerart; einmal wurde auch Mannit erhalten). — Die Mycose krystallisirt aus wässeriger Lösung mit krummen, aus alkoholhaltiger mit ebenen Flächen. Die Krystalle sind rhombische Combinationen, vorherrschend $\infty P . \bar{P}\infty$, untergeordnet auch $\infty P2 . \infty \breve{P}\infty . \infty \bar{P}\infty$ u. a. zeigend ($\infty P : \infty P \doteq 110^0 6'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 116^0 32'$), von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_{18}$. Sie schmelzen bei 100^0 zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die zu einer amorphen, erst nach längerer Zeit krystallinisch werdenden Masse erstarrt; sie geben bei 100^0 nur unerheblich Wasser ab, bei 130^0 2HO, wobei die Masse sich aufbläht und später wieder fest wird; der Rückstand giebt bei weiterem Erhitzen kein Wasser ab, schmilzt bei 210^0 und bräunt sich bei noch stärkerem Erhitzen, wobei Caramelgeruch bemerklich wird. So weit erhitzte Mycose gab bei dem freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung wieder unveränderte Krystalle von Mycose, denen etwas nicht krystallisirender Zucker beigemengt war. Stärker erhitzt wird die Mycose vollständig, unter Zurücklassung schwammiger aschefreier Kohle, zersetzt. — Die Krystalle schmecken süfs, sind in Wasser leicht löslich (eine 50 pC. Mycose enthaltende heifse wässerige Lösung giebt bei dem Erkalten keine Krystalle), fast unlöslich in Alkohol (siedender Alkohol löst weniger als 1 pC. Mycose und bei dem Erkalten krystallisirt diese gröfstentheils aus). Die Lösung wird durch Baryt- und Kalklösungen nicht gefällt. Gegen Salpetersäure, Alkalien und schwefels. Kupferoxyd verhält sich die Mycose wie Rohrzucker. In rauchender oder gewöhnlicher Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung und Färbung; bei dem Erhitzen der Lösung auf 100^0 findet Zersetzung unter starker Bräunung statt. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Mycose zu Stärkezucker umgewandelt. Eine Lösung, welche 9,68 pC. (in 100 CC. 10,03 Grm.; spec. Gew. der Lösung 1,036)

Mycose enthielt, drehte in einer 200^{mm} dicken Schichte die Polarisationsebene um $34^3/_4{}^0$ nach rechts.

Mannit.

Gélis (1) hat seine Beobachtungen über das Vorkommen von Mannit in See-Algen mitgetheilt; er schliefst daraus, in Uebereinstimmung mit Phipson (2), dafs der Mannit nicht von den lebenden Pflanzen secernirt, sondern erst durch Zersetzung der abgestorbenen Pflanzensubstanz gebildet werde. — Nach H. Ludwig (3) ist Mannit in den jungen frischen Blättern und Zweigspitzen der *Syringa vulgaris* enthalten, und war Bernays' Syringin (4) ein Gemenge von Mannit und dem noch näher zu untersuchenden Lilacin Meillet's (5).

Ubaldini (6) suchte Verbindungen des Mannits mit alkalischen Erden nach festen Verhältnissen darzustellen. Als Ausgangspunkt diente ihm eine aus 200 Th. Mannit, 66 Kalkhydrat und 660 Wasser, durch mehrtägiges Zusammenstehenlassen in einem verschlossenen Gefäfs unter öfterem Umschütteln, bereitete Lösung. Bei dem Mischen derselben mit dem 3- bis 4fachen Volum 36grädigen Weingeists schieden sich weifse Flocken ab, die, durch mehrmaliges Lösen in wenig Wasser und Wiederausfällen mit Weingeist und durch Abwaschen mit verdünntem Weingeist gereinigt (Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure ist zu vermeiden), die Zusammensetzung $C_6H_7O_6$, CaO ergaben; die klare, nicht verdünnte Lösung dieser Verbindung begann bei 85^0 zu gerinnen und bei 90^0 liefs sich das sie enthaltende Gefäfs umkehren ohne dafs etwas ausflofs, bei dem Abkühlen bis zu 50^0 trat wieder vollständige Verflüssigung ein. Als jene Lösung über Schwefelsäure dem freiwilligen Verdunsten überlassen wurde,

(1) J. pharm. [3] XXXI, 219. — (2) Jahresber. f. 1856, 651. — (3) Arch. Pharm. [2] XCI, 289. — (4) Repert. Pharm. XXIV, 348; Berzelius' Jahresber. XXII, 461. — (5) J. pharm. [3] I, 25; Ann. Ch. Pharm. XL, 319. — (6) Compt. rend. XLV, 1016; ausführlicher Cimento VII, 118.

Mannit. krystallisirte zuerst Mannit mit wenig (3,3 pC.) Kalk; die davon getrennte Flüssigkeit schied nach längerer Zeit eine krystallinische Masse von der Zusammensetzung $2\,C_6H_7O_6$, CaO aus, und die dann noch vorhandene Flüssigkeit enthielt sehr viel Kalk. Wurde endlich jene Lösung auf 100° erhitzt, so schied sich ein Niederschlag aus, welcher vermuthlich $C_6H_7O_6$, 3 CaO sei. — Aus einer Lösung von Baryt und Mannit in Wasser, die in den obigen Verhältnissen, unter Ersetzung des Kalks durch sein Aequivalent Baryt, dargestellt war, erhielt Ubaldini bei dem Fällen derselben mit Weingeist weifse Flocken, die sich allmälig zu einer dicken Masse vereinigten; die durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigte Substanz ergab die Zusammensetzung $C_6H_7O_6$, 2 BaO. Die in ganz gleicher Weise dargestellte Strontianverbindung ergab hingegen annähernd die Zusammensetzung $2\,C_6H_7O_6$, SrO.

Buttlerow (1) stellte Versuche an über die Einwirkung des Jodphosphors PJ_2 auf Mannit. Bei dem Erwärmen eines Gemenges gleicher Aequivalente beider Substanzen bis etwas über den Schmelzpunkt des Jodphosphors findet heftige Reaction statt, die sich bis zur Feuererscheinung steigern kann. Durch Erhitzen kleinerer Quantitäten des Gemenges, dem zur Mäfsigung der Einwirkung Glaspulver zugesetzt war, und Destillation des rückständigen Products mit heifsem Wasser wurde ein durch freies Jod braungefärbtes Oel erhalten, das durch vorsichtigen Zusatz wässeriger schwefliger Säure zwar vom freien Jod befreit wurde, aber einen steigenden Siedepunkt und Zersetzung bei dem Sieden zeigte. Buttlerow betrachtet es als ein Gemenge von Jodverbindungen sehr verschiedener Radicale; die Behandlung desselben mit Silberoxyd bei erhöhter Temperatur, wo ein lauchartig riechendes ölartiges Gemenge entstand, und die Behandlung des letzteren mit Schwefelsäure (wo sich Säuren bildeten, deren Barytsalze

(1) Chem. Centr. 1857, 393.

löslich sind) oder mit oxydirenden Reagentien führte nicht zu der genaueren Erkenntnifs, welche Zersetzung bei der Einwirkung des Jodphosphors auf Mannit eigentlich stattfindet.

Erythromannit (Phycit).

Lamy hatte früher (1) aus der als *Protococcus vulgaris* bezeichneten Alge eine zuckerartige Substanz erhalten, welche er als *Phycit* benannte und für die er die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}O_{12}$ fand. R. Wagner (2) hatte vermuthet, diese Substanz möge identisch sein mit dem Erythromannit (Erythroglucin), für welchen verschiedene Chemiker verschiedene Formeln angenommen hatten (3) und der zuletzt von Berthelot (4) auch als $C_{12}H_{15}O_{12}$ betrachtet wurde. Lamy hat jetzt (5) die Untersuchung des Phycits wieder aufgenommen. Er fand es bestätigt, dafs seine Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$ entspricht; eine genauere Untersuchung der Krystallform ergab, dafs diese mit der des Erythromannits (6) übereinstimmt. Der Phycit ist somit mit dem Erythromannit identisch. Lamy fand jetzt noch, dafs der Erythromannit bei dem Erhitzen, ohne aufzuschwellen, theilweise verflüchtigt werden kann.

Quercit.

Die Krystalle des Quercits sind nach Senarmont's Bestimmung, wie Rammelsberg (7) mittheilt, monoklinometrische Combinationen $\infty P \cdot \infty P\infty \cdot 0P \cdot + P\infty \cdot (P\infty)$, mit dem Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,8001 : 1 : 0,7662, dem Winkel der geneigten Axen = 68°57′, der Neigung $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 106°30′, $(P\infty) : (P\infty)$ daselbst = 108°52′, $0P : + P\infty$ = 126°17′, $0P : \infty P$ = 106°44′.

(1) Jahresber. f. 1852, 676; f. 1853, 556. — (2) Jahresber. f. 1853, 557. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 755 f., 763; f. 1849, 460 f. — (4) Jahresber. f. 1855, 677. — (5) Ann. ch. phys. [3] LI, 232. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 755; f. 1854, 627. — (7) In der S. 5 angef. Schrift, 224.

Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Weinsäure.

Berthelot hat, im weiteren Verfolge seiner Untersuchungen über die Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Säuren (1), mehrere saure Verbindungen aus solchen Substanzen und Weinsäure dargestellt. Die Resultate dieser Versuche sind bis jetzt nur in kürzerer Anzeige bekannt geworden (2). Zur Darstellung der im Folgenden aufgezählten Verbindungen erhitzt Berthelot ein inniges Gemenge gleicher Theile Weinsäure und der zuckerartigen Substanz während 1 bis 2 Tagen in offenem Gefäfse auf 120°, reibt die erkaltete Masse mit etwas Wasser und kohlens. Kalk zusammen, filtrirt von dem weins. Kalk und dem überschüssigen kohlens. Kalk ab, trennt das Kalksalz der neu entstandenen gepaarten Säure von unverbunden vorhandener zuckerartiger Substanz durch Versetzen der Flüssigkeit mit dem zweifachen Volum gewöhnlichen Weingeists, Auswaschen des Niederschlags mit verdünntem Weingeist und wiederholtes Auflösen des Niederschlags in Wasser und Fällen desselben mittelst Weingeist. Durch genaues Ausfällen des Kalks aus der Lösung des Kalksalzes der aus der angewendeten Zuckerart und Weinsäure entstandenen Säure läfst sich die letztere im freien Zustande erhalten. Die Säuren, welche auf diese Art erhalten wurden, sind folgende, mit den von Berthelot ihnen beigelegten Formeln. *Aus Dulcin* (3) eine einbasische Säure $C_{14}H_{10}O_{15} = C_6H_6O_5 + C_8H_6O_{12} - 2HO$; das Kalksalz derselben ist, bei 110° getrocknet, $C_{14}H_9CaO_{15} + 4HO$. *Aus Pinit* die dreibasische Säure $C_{30}H_{18}O_{35} = C_6H_6O_5 + 3C_8H_6O_{12} - 6HO$; das Kalksalz ist $C_{30}H_{15}Ca_3O_{35} + 6HO$.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 675; f. 1856, 657. — (2) Compt. rend. XLV, 268; Instit. 1857, 283; J. pharm. [3] XXXIII, 95; J. pr. Chem. LXXIII, 157; Chem. Gaz. 1857, 441. Eine Verbindung des Mannits mit Weinsäure hatte Berthelot schon früher (Jahresber. f. 1856, 660) beschrieben. — (3) Berthelot bemerkt, die Dulcinverbindungen seien im Allgemeinen nicht von dem Dulcin $C_6H_7O_6$ sondern von dem dem Mannitan (Jahresber. f. 1856, 654 ff.) entsprechenden, mit ihm isomeren und unter analogen Umständen entstehenden *Dulcinan* $C_6H_6O_5$ abzuleiten.

Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Weinsäure.

Aus Quercit die dreibasische Säure $C_{22}H_{16}O_{27} = C_6H_6O_5 + 2\,C_8H_6O_{12} - 2\,HO$; das Kalksalz ist $C_{22}H_{13}Ca_3O_{27} + 2HO$. *Aus Erythromannit* die Säure $C_{44}H_{35}O_{56} = C_{12}H_{15}O_{12} + 4\,C_8H_6O_{12} - 4\,HO$; das Kalksalz ist $C_{44}H_{29}Ca_6O_{56} + 4\,HO$. *Aus Sorbin*, durch Einwirkung von Weinsäure bei 100°, eine nicht näher beschriebene Verbindung. *Aus Milchzucker* eine zweibasische Säure $C_{34}H_{26}O_{38} = 3\,C_6H_6O_6 + 2\,C_8H_6O_{12} - 4\,HO$; das Kalksalz ist $C_{34}H_{24}Ca_2O_{38} + 2\,HO$, reducirt Kupferoxyd in der alkalischen Lösung des weins. Salzes, giebt bei Behandlung mit Salpetersäure viel Schleimsäure; Berthelot glaubt, die Bildung dieses Salzes beruhe auf einer vorgängigen Umänderung des Milchzuckers; bei einem unter etwas abgeänderten Umständen dargestellten Kalksalz entsprach die Zusammensetzung desselben der Formel $C_{22}H_{13}Ca_3O_{28} + 4\,HO$. *Aus Rohrzucker*, durch Einwirkung von Weinsäure bei 100°, eine einbasische, Kupferoxyd in alkalischer Lösung des weins. Salzes reducirende Säure $C_{14}H_{10}O_{16} = C_6H_6O_6 + C_8H_6O_{12} - 2\,HO$; das Kalksalz ist $C_{14}H_9CaO_{16}$. *Aus Traubenzucker* eine zweibasische Säure $C_{22}H_{13}O_{25} = C_6H_5O_5 + 2\,C_8H_6O_{12} - 4\,HO$; das Kalksalz ist $C_{22}H_{11}Ca_2O_{25} + 2\,HO$, reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung des weins. Salzes, kommt mit Hefe zusammengebracht nicht in Gährung, wird durch verdünnte Schwefelsäure zu Weinsäure und gährungsfähigem Zucker gespalten. Das Magnesiasalz $= C_{22}H_{11}Mg_2O_{25}, 2\,MgO, 2\,HO$ ist krystallinisch; ein saures Bleisalz $C_{22}H_{12}PbO_{25}$ wurde erhalten; das neutrale Bleisalz ist unlöslich. Eine dieser Säure analoge oder mit ihr identische Säure ist nach Berthelot vermuthlich in den Trauben gegen die Zeit ihrer Reife enthalten. Auch mit Citronsäure und Traubenzucker läfst sich eine gepaarte Säure erhalten; Berthelot giebt an, das Kalk- und das Magnesiasalz derselben dargestellt zu haben, sonst Nichts Näheres. Er vergleicht noch die Bildungsweisen dieser Säuren mit denen der aus Glycerin und Säuren entstehenden Verbindungen (1).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 450.

Gährung des Zuckers und zuckerartiger Substanzen.

Die Veränderungen, welche die Zuckerarten und ihnen nahestehende Substanzen bei Gährungserscheinungen erleiden, sind der Gegenstand der Untersuchungen mehrerer Chemiker gewesen.

Maumené (1) hat Mittheilungen darüber gemacht, wie er sich die Bildung verschiedener Alkohole bei der Gährung des Zuckers möglich denkt und wie er sich die Umwandlung der Weinsäure in den Trauben zu Zucker erklärt. Zu einer eingehenderen Besprechung bieten sie keinen Anlafs.

Alkoholgährung.

Pasteur (2) vertheidigt die Ansicht, dafs die Alkoholgährung wesentlich auf der Bildung von Hefekügelchen, auf der Entwicklung organisirter Substanz beruhe. Er führt zu Gunsten dieser Ansicht Folgendes an. Wenn man von zwei gleichen Mengen derselben (mit vielem Wasser ausgewaschenen) frischen Hefe die eine unmittelbar mit Zuckerlösung zusammenbringt, die andere hingegen mit vielem Wasser auskocht, in dem filtrirten Decoct eben so viel Zucker, als bei dem andern Versuch angewendet ist, auflöst und eine Spur frischer Hefe (gleichsam als Samen für die Bildung von Hefekügelchen) zusetzt, so geht, während sich in der letzteren Flüssigkeit Hefekügelchen ausbilden, die Spaltung des Zuckers vor sich, und zuletzt findet sich bei beiden Versuchen fast dieselbe Menge Zucker durch Gährung zersetzt; fast gleich viel Zucker wird zersetzt, man mag die Gährung einleiten durch Hefe geradezu oder dadurch, dafs man die in einer gleichen Menge Hefe enthaltene lösliche stickstoffhaltige Substanz in Berührung mit Zucker zu Hefekügelchen werden läfst, nur ist im letzteren Falle die Wirkung langsamer. Die eigentliche Wirkung der Hefe steht nach Pasteur im Zusammenhang damit, dafs, was sie an löslicher stickstoffhaltiger Substanz enthält, zu organisirter Materie wird; an der Bildung der Hefe-

(1) Compt. rend. XLV, 1021. — (2) Compt. rend. XLV, 1032; Instit. 1857, 425; J. pr. Chem. LXXIII, 451; Chem. Gaz. 1858, 61.

Alkoholgährung.

kügelchen nimmt der Zucker selbst, unter gleichzeitiger Spaltung des gröfsten Theils desselben zu Alkohol und Kohlensäure, Antheil. Nach seinen Versuchen nimmt Hefe, welche in Berührung mit Zuckerlösung ihre gährungeinleitende Wirkung erschöpft, dabei an Gewicht zu. Er giebt auch an, dafs die Menge des Stickstoffs, die im Verlauf der Gährung aus der Hefe als Ammoniak austritt, nur sehr gering ist; die Hefe werde dabei im Wesentlichen nicht absolut, sondern nur relativ ärmer an Stickstoff, indem nämlich bei der Gährung zu der Bildung von Hefekügelchen auch stickstofffreie Materie aus dem Zucker verwendet wird.

Wir haben bereits im vorhergehenden Jahresberichte, S. 664, nach einer vorläufigen Mittheilung Berthelot's die Entdeckung desselben besprochen, dafs auch zuckerartige Substanzen im weiteren Sinne des Worts — Glycerin, Mannit, Dulcin, Sorbin z. B. —, ferner Gummi, Stärkmehl u. a. Gährung mit Alkoholbildung zeigen können, wenn man sie mit kohlens. Kalk und stickstoffhaltigen thierischen Substanzen während längerer Zeit bei 40° zusammenstehen läfst. Berthelot hat jetzt seine Untersuchungen über diesen Gegenstand ausführlich bekannt gemacht (1); da unser früherer Bericht das Wesentliche der gewonnenen Resultate bereits enthält, begnügen wir uns, auf die neu erschienenen Abhandlungen nur zu verweisen. — Ebenso ist das Resultat der jetzt ausführlich publicirten Untersuchungen Berthelot's (2) darüber, dafs bei der durch gewisse thierische Gewebe, namentlich die der Testikel, eingeleiteten Gährung von Mannit und Glycerin letztere zunächst zu einer dem Krümelzucker analogen Zuckerart umgewandelt werden, schon im letzten Jahresbericht, S. 665

(1) Ann. ch. phys. [3] L, 322; J. pharm. [3] XXXII, 244; die allgemeineren Resultate auch Compt. rend. XLIV, 702; Instit. 1857, 109; J. pr. Chem. LXXI, 321. — (2) Ann. ch. phys. [3] L, 369; J. pharm. [3] XXXI, 432; Compt. rend. XLIV, 1002; Instit. 1857, 149; J. pr. Chem. LXXI, 507.

Alkoholgährung.

mitgetheilt worden. Wir entnehmen der neuen Mittheilung nur noch die genauere Angabe, wie die Umwandlung des Mannits oder Glycerins zu Zucker am sichersten gelinge. Zu einer aus 1 Th. der ersteren Substanzen auf 10 Th. Wasser bereiteten Lösung wird das fein zerschnittene Gewebe der Testikel von Menschen oder Thieren gesetzt (die Menge desselben, trocken gedacht, mufs etwa $^1/_{20}$ von der des Mannits oder Glycerins betragen) und das Ganze in einem offenen Kolben im zerstreuten Licht bei 10 bis 20° stehen gelassen. Das thierische Gewebe fault dann meistens nicht (Berthelot giebt jetzt an, dafs bei Fäulnifs desselben der Versuch mifslungen ist); nach einiger Zeit (1 bis 12 Wochen) enthält die Flüssigkeit eine das Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende, auf Zusatz von Bierhefe sofort in Gährung übergehende, die Polarisationsebene des Lichtes wahrscheinlich nach links ablenkende Zuckerart, deren Menge sich in wiederholten Versuchen als eine sehr wechselnde ergab.

Milchsäuregährung.

Nach Pasteur (1) beruht die Milchsäuregährung auf der Anwesenheit und der Entwicklung eines eigenthümlichen, von dem Alkoholgährungs-Fermente (der Hefe) verschiedenen, organisirten Ferments, und wenn verschiedene stickstoffhaltige Substanzen die Umwandlung des Zuckers zu Milchsäure eintreten lassen können, so beruhe diefs darauf, dafs sie für die Entwicklung des eigenthümlichen Milchsäureferments das geeignete Material bieten. Ueber dieses Ferment giebt Pasteur Folgendes an. Es zeigt sich bei der wie gewöhnlich eingeleiteten Milchsäuregährung manchmal als eine grauliche Schichte über der Kreide oder der stickstoffhaltigen Substanz. Im reinen Zustand läfst es sich darstellen, indem man Bierhefe während einiger Zeit mit dem 15- bis 20fachen Volum Wasser bei 100° erhält, dem Filtrat Zucker (etwa 50 Grm. aufs Liter) und Kreide

(1) Compt. rend. XLV, 913; Instit. 1857, 409; J. pr. Chem. LXXIII, 447; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LII, 404.

Milchsäuregährung.

zusetzt und dann etwas von jener grauen Substanz zufügt; bis zum anderen Tage tritt in der Flüssigkeit eine Gährung ein, welche unter Trübung und allmäliger Lösung der Kreide vorschreitet, während sich das Milchsäure-Ferment als ein aus mikroscopischen Kügelchen (von geringerem Durchmesser als die der Bierhefe) bestehender Absatz ausscheidet. Wird dasselbe, nach dem Waschen mit vielem Wasser, auch nur in kleiner Menge in eine reine Zuckerlösung gebracht, so tritt alsbald Milchsäurebildung ein, die aber immer langsamer vorschreitet, wenn man nicht die Säure, im Mafse wie sie sich bildet, durch zugesetzte Kreide neutralisirt werden läfst. Bei der Einwirkung des Milchsäure-Ferments auf Zuckerlösung bilden sich neben der Milchsäure stets, doch in sehr wechselnden Mengeverhältnissen, Buttersäure, Alkohol, Mannit und eine zähe Substanz; Mannit entsteht stets, wenn man die Flüssigkeit sauer werden läfst, während der Zusatz von Kreide die Bildung oder das Bestehen von Mannit oder gummiartiger Substanz (1) verhindert (reine Mannitlösung, mit Kreide und frischem Milchsäure-Ferment versetzt, giebt unter Entwicklung von Kohlensäure- und Wasserstoffgas Alkohol, Milchsäure und Buttersäure); die Buttersäure entsteht, indem das Milchsäure-Ferment, nachdem es vorher vorzugsweise auf den

(1) Das bei der Milchsäuregährung — die nach Bensch's Verfahren (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 554), unter Zusatz von Kreide, eingeleitet wurde — entstehende Gummi hat Brüning (Ann. Ch. Pharm. CIV, 197; J. pr. Chem. LXXIII, 183; Chem. Centr. 1858, 158) untersucht. Die von dem Rückstand getrennte Flüssigkeit wurde mittelst Schwefelsäure vom Kalk befreit, das Filtrat mit Alkohol versetzt, das ausgeschiedene Gummi durch mehrmaliges Lösen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Bei 130° getrocknet ergab es die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$; es ist weder mit Arabin noch mit Dextrin identisch (bezüglich des Verhaltens zu Kupferoxyd in alkalischer Lösung gleicht es dem Arabin, in wässeriger Lösung dreht es die Polarisationsebene nach rechts); mit Salpetersäure behandelt bildet es keine Schleimsäure.

Zucker eingewirkt hat, den hierbei entstandenen milchs. Kalk in Angriff nimmt und kohlens. und butters. Kalk bildet.

Pflanzenchemie und eigenthümliche Pflanzenstoffe. Pflanzenathmen.

Lecoq (1) und Corenwinder (2) haben vorläufige Mittheilungen über Versuche gemacht, die sie bezüglich des Pflanzenathmens begonnen haben; zu einer eingehenderen Besprechung derselben liegt noch kein Anlafs vor.

Assimilation des Stickstoffs.

Ob der freie Stickstoff der Atmosphäre von den Pflanzen direct assimilirt werde und zu ihrer Ernährung beitrage (3), ist wiederum in Frage gezogen worden. Barral (4) sprach sich dafür aus, dafs der Stickstoff der Atmosphäre nur nach vorgängiger Umwandlung in stickstoffhaltige Verbindungen (Salpetersäure oder Ammoniak o. a.) zur Ernährung der Pflanzen diene. Lawes, Gilbert und Pugh fanden bei Untersuchungen, über welche bis jetzt nur vorläufige Anzeigen der Resultate (5) vorliegen, dafs bei dem Wachsen von Pflanzen in stickstofffreiem Boden und ammoniakfreier Luft, wo stets die Entwickelung nur unvollkommen war, keine Aufnahme von Stickstoff aus der Luft statt hatte, während bei Zugabe von etwas Ammoniak die Pflanzenentwickelung sehr befördert war.

Untersuchungen, welche Boussingault (6) über die Wirkung des assimilirbaren Stickstoffs des Düngers auf die Pflanzenentwickelung in der Art anstellte, dafs er Pflanzen von *Helianthus argophyllus* in freier Luft, aber bei Ab-

(1) Compt. rend. XLIV, 1094; Instit. 1857, 183. — (2) Compt. rend. XLIV, 1165; Instit. 1857, 190; Chem. Centr. 1857, 464. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 550; f. 1852, 672; f. 1854, 646; f. 1855, 704; f. 1856, 681. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 365. — (5) Chem. Gaz. 1857, 379; ferner Barral's Mittheilung darüber Instit. 1857, 440. — (6) Compt. rend. XLIV, 940; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 587; Dingl. pol. J. CXLVI, 63; Cimento VI, 41.

schlufs des Regenwassers, in einem aus geglühtem Thon und Quarzsand bestehenden Boden mit oder ohne Zusatz verschiedener Substanzen sich entwickeln liefs, führten ihn zu folgenden Ergebnissen : Der phosphors. Kalk und die für die Pflanze nothwendigen Alkali- und Erdsalze üben nur dann einen die Vegetation befördernden Einflufs aus, wenn sie mit solchen Substanzen vereinigt sind, die assimilirbaren Stickstoff liefern können; die assimilirbaren stickstoffhaltigen Substanzen, die in der Atmosphäre enthalten sind, finden sich darin in allzugeringer Menge, als dafs sie, bei Abwesenheit stickstoffhaltigen Düngers, eine reichliche und rasche Pflanzenentwickelung bewirken könnten; eine Mischung von Salpeter, phosphors. Kalk und kiesels. Kali wirkt als ein vollständiges Düngemittel, sofern unter dem Einflufs einer solchen Mischung gewachsene Pflanzen bezüglich der Kräftigkeit und der Dimensionen den auf stark gedüngter Gartenerde gewachsenen vergleichbar waren.

Assimilation des Stickstoffs.

Cameron (1) schlofs aus Versuchen mit Gerste, dafs Harnstoff in Auflösung unverändert von Pflanzen aufgenommen werden könne, und derselbe brauche nicht zuvor in Ammoniak umgewandelt zu werden, um durch seinen Stickstoffgehalt die Vegetation zu fördern; die Düngekraft des Harnstoffs komme der von Ammoniaksalzen sehr nahe.

Ausscheidung von Kalksalzen in Pflanzen.

Sanio machte Mittheilungen über die Ausscheidung von Krystallen eines Kalksalzes in der Rinde vieler dicotyler Holzgewächse; er hielt dieses Salz zuerst für Kalkspath (2), erkannte es aber später (3) als oxals. Kalk.

Vorkommen der Gerbsäure in den Pflanzen.

H. Karsten (4) hat Untersuchungen über das Vorkommen der Gerbsäure in den Pflanzen veröffentlicht. Er gelangt zu dem Resultate, die Gerbsäure komme in dem

(1) Aus Wilda's landwirthschaftl. Centralbl. 1857, 9 in Chem. Centr. 1857, 955; Instit. 1858, 23. — (2) Berl. Acad. Ber. 1857, 53; Chem. Centr. 1857, 268. — (3) Berl. Acad. Ber. 1857, 252. — (4) Berl. Acad. Ber. 1857, 71; Chem. Centr. 1857, 257; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 82.

Pflanzengewebe nicht frei vor, sondern in Verbindung mit einem durch Alkohol und Säuren gerinnenden Stoffe, welche Verbindung durch Zutritt der atmosphärischen Luft zersetzt werde, so dafs nun die Reaction der Gerbsäure auf Eisensalze sich zeige.

Ueber eigenthümliche Pflanzenstoffe im Allgemeinen.

Rochleder (1) hat über die Pflanzenstoffe, welche sich in eine Zuckerart oder eine den Zuckerarten nahe stehende Substanz und einen anderen Körper spalten lassen, allgemeinere Mittheilungen gemacht, namentlich was das Verhalten verschiedener hierhergehöriger Verbindungen gegen die verschiedenen Spaltungsmittel — Säuren, Alkalien, Fermente — und die Isolirung der Spaltungsproducte betrifft. Rochleder hat weiter noch mitgetheilt (2), dafs eigenthümliche Pflanzenstoffe existiren, welche Radicale der fetten Säuren enthalten; nach ihm entstehen in den Pflanzen aus den schon vorhandenen Bestandtheilen unter Aufnahme von Kohlensäure und Wasser und Ausscheidung von Sauerstoff complexere Producte, indem Verbindungen gebildet werden, die Acetyl und ähnliche Radicale an der Stelle von Wasserstoff der ursprünglichen Substanz enthalten. Wir werden ausführlicher über diesen Gegenstand berichten, wenn die Untersuchungen, aus welchen Rochleder dieses Resultat abgeleitet hat, vorliegen.

Tuber cibarium.

J. Lefort (3) fand in den Trüffeln Wasser (etwa 70 pC.), ein riechendes Princip, Pflanzeneiweifs, Mannit (keinen gährungsfähigen Zucker), Fett, färbende Substanz, Cellulose, Citronsäure, Aepfelsäure (keine Fumarsäure), in der Asche Chlor, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure.

Agaricus muscarius.

Nach Bornträger (4) geht bei der Destillation des Fliegenschwammes mit Wasser ein farbloses, schwach sauer

(1) Wien. Acad. Ber. XXIV, 32; J. pr. Chem. LXXII, 385; Chem. Centr. 1858, 65. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIV, 36; J. pr. Chem. LXXII, 389; Chem. Centr. 1858, 73. — (3) J. pharm. [3] XXXI, 440; Compt. rend. XLIV, 899; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 230. — (4) N. Jahrb. Pharm. VIII, 222.

reagirendes Destillat von dem unangenehmen Geruch des Schwammes über (die darin enthaltene Säure giebt ein concentrisch-strahlig krystallisirendes Barytsalz, zeigt, aus diesem Barytsalz abgeschieden, einen penetranten Geruch und wirkt giftig); bei der Destillation des so erschöpften Fliegenschwammes mit verdünnter Schwefelsäure geht Propionsäure über, und der Rückstand giebt bei der Destillation mit Kalilauge Ammoniak und Propylamin oder Trimethylamin.

Variolaria amara.

A. Vogel d. j. (1) hat den von Alms (2) in der auf Eichen- und Buchenrinde wachsenden Flechte *Variolaria amara* gefundenen und als *Pikrolichenin* bezeichneten krystallisirbaren Bitterstoff untersucht. Er stellte das Pikrolichenin gleichfalls dar durch Ausziehen der Flechte mit Alkohol (bei allzulanger Einwirkung des Alkohols wurde statt der krystallisirbaren Substanz nur eine braune amorphe erhalten). Dasselbe bildete kleine glänzende rhombische Pyramiden mit den von Alms angegebenen Eigenschaften und einer der empirischen Formel $C_6H_5O_3$ entsprechenden Zusammensetzung. Vogel macht auf die Uebereinstimmung der Zusammensetzung des Pikrolichenins mit der des von Quevenne analysirten Senegins (3) aufmerksam.

Secale cornutum.

Ramdohr (4) stellte vergleichende Untersuchungen an über *A* das Mutterkorn der Saat-Trespe (*Bromus secalinus*), *B* des Roggens (*Secale cereale*), *C* der Gerste (*Hordeum vulgare*). Sämmtliche Arten enthielten kein Stärkmehl. Es ergab lufttrocken

	A	*B*	*C*	Lösl. in	*A*	*B*	*C*
Organ. Subst.	89,41	89,38	88,89	Aether	22,4	28,4	20,8
Wasser	6,97	8,10	11,76	Weingeist	4,6	14,5	8,6
Asche	3,62	2,91	4,84	Wasser	10,8	13,2	9,1
				Ammoniak	5,9	5,1	4,8

(1) N. Repert. Pharm. VI, 289; N. Jahrb. Pharm. VIII, 201; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 272; Chem. Centr. 1858, 224. — (2) Ann. Ch. Pharm. I, 61; Berzelius' Jahresber. XIII, 319. — (3) J. pharm. [2] XXIII, 270; Berzelius' Jahresber. XVIII, 394. Vgl. Jahresber. f. 1854, 686 ff. — (4) Arch. Pharm. [2] XCI, 129; Zeitschr. Pharm. 1857, 70; Chem. Centr. 1857, 705.

Die Zusammensetzung der Aschen ergab sich, nach Abzug von Kohle und Sand auf 100 berechnet :

	SiO_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	MgO	CaO	Al_2O_3	PO_5	NaO	KO	NaCl
A	15,37	1,31	2,44	3,92	1,61	1,09	40,47	10,98	21,14	1,29
B	3,59	0,70	3,30	3,28	2,00	0,83	53,88	14,19	19,14	—
C	12,51	3,22	1,66	4,40	2,18	—	43,60	5,49	26,81	—

Ueber die in dem Mutterkorn enthaltene Zuckerart vgl. S. 501.

Rhabarberwurzel.

Warren de la Rue und Hugo Müller (1) untersuchten einen bei längerem Stehen von Rhabarbertinctur ausgeschiedenen Niederschlag, und fanden darin die von Schlofsberger und Döpping (2) in der Rhabarberwurzel nachgewiesenen Substanzen : *Chrysophansäure* (aus dem alkoholischen Decoct des Niederschlags sich ausscheidend, etwa 4 pC. desselben betragend), *Erythroretin* (in der Mutterlauge von der Chrysophansäure enthalten und aus ihr durch wiederholtes Fällen mittelst Aether und Auflösen in Alkohol als das im letzteren Lösliche erhalten), *Phaeoretin* (das in Aether Unlösliche des Decocts) und *Aporetin* (in dem bei dem Auskochen mit Alkohol ungelöst Bleibenden enthalten). — Für die Darstellung der *Chrysophansäure* fanden sie es vortheilhaft, zerkleinerte, mit Wasser macerirte und wieder getrocknete Rhabarberwurzel mit Benzol oder leichter flüchtigem Steinkohlentheeröl auszuziehen (3), den gröfsten Theil des Benzols abzudestilliren, den bei dem Erkalten fast erstarrenden Rückstand auszupressen, und durch wiederholtes Lösen in heifsem Benzol (wo eine röthlichgelbe Substanz ungelöst bleibt, von welcher sich eine weitere Menge bei beginnender Abkühlung der Lösung abscheidet) und zuletzt durch Umkrystallisiren aus

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 298; Pharm. J. Trans. XVII, 572; J. pr. Chem. LXXIII, 433. — (2) Ann. Ch. Pharm. L, 196; Berzelius' Jahresber. XXV, 673. — (3) Auch die für die gewöhnliche Darstellung von Rhabarbertinctur bereits angewendete Wurzel giebt bei der Behandlung mit Benzol noch beachtenswerthe Mengen Chrysophansäure.

krystallisirbarer Essigsäure, Amylalkohol oder gewöhnlichem Alkohol die Chrysophansäure rein zu gewinnen. Die Chrysophansäure krystallisirt aus der Lösung in Benzol in blafsgelben bis orangefarbenen sechsseitigen Tafeln (monoklinometrischen Prismen), aus der Lösung in Alkohol, Amylalkohol oder krystallisirbarer Essigsäure in moosartigen Aggregaten blättriger Krystalle; sie löst sich in 224 Th. siedenden 86procentigen Alkohols, in 1125 Th. solchen Alkohols von 30°; sie schmilzt bei 162° ohne Zersetzung und erstarrt krystallinisch; sie ergab eine mit den früheren Analysen übereinstimmende Zusammensetzung (68,76 pC. Kohlenstoff und 4,25 Wasserstoff). Wird die purpurrothe Lösung von Chrysophansäure in mäfsig concentrirter Kalilauge, zusammen mit dem darin sich allmälig bildenden flockigen Niederschlag, bei Ueberschufs an Kali mit Traubenzucker versetzt und in einem verschlossenen Gefäfse stehen gelassen, so geht die Färbung der Flüssigkeit in Bräunlichgelb über und der Niederschlag verschwindet; bei Zutritt der Luft treten die ursprüngliche Färbung und der Niederschlag wieder auf. Kalihydrat wirkt bei seinem Schmelzpunkt auf Chrysophansäure zuerst nicht ein, aber bei längerem oder stärkerem Erhitzen tritt Bläuung und dann Zersetzung unter Entwicklung eines an Caprylalkohol erinnernden Geruches ein. — Der S. 516 erwähnte Körper, welcher zugleich mit Chrysophansäure aus Rhabarberwurzel durch Benzol ausgezogen wird, läfst sich durch Umkrystallisiren aus heifser krystallisirbarer Essigsäure und aus Alkohol rein erhalten. Diese als *Emodin* bezeichnete Substanz krystallisirt in langen, spröden, tief-orangefarbenen bis rothen, concentrisch gruppirten monoklinometrischen Prismen, schmilzt erst über 250° und verflüchtigt sich dabei in kleiner Menge unzersetzt, verhält sich der Chrysophansäure ähnlich, ist aber schwerer löslich in Benzol, leichter löslich in Alkohol, Amylalkohol und krystallisirbarer Essigsäure. Die Zusammensetzung des Emodins entsprach der empirischen Formel $C_{40}H_{15}O_{13}$; das Aequivalentgewicht liefs sich nicht

Rhabarberwurzel.

Rhabarberwurzel.

ermitteln. — Wird *Aporetin* (das zu den Versuchen verwendete enthielt noch Phaeoretin beigemischt) mit concentrirter Salpetersäure behandelt und die unter Entwicklung salpetriger Dämpfe entstehende rothbraune Lösung anhaltend gekocht, so scheidet sich eine gelbe Substanz aus, und mehr von dieser wird noch aus der abgekühlten Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser erhalten (in Lösung bleibt Oxalsäure und eine mit Alkalien bräunlich-rothe Färbung gebende Säure; Pikrin- oder Styphninsäure wird hierbei nicht gebildet). Diese gelbe Substanz verhält sich gegen Alkalien, Ammoniak und Schwefelammonium der Chrysamminsäure so ähnlich, dafs de la Rue und Müller ihre Identität mit derselben als wahrscheinlich betrachten.

Wurzel von Ranunculus ficaria.

Toscani (1) fand bei Untersuchungen über die Bestandtheile der Wurzel von *Ranunculus ficaria*, dafs im April und Mai (in Toscana) gesammelte Wurzeln 0,5 bis 1,0 pC. krystallisirbaren Zucker, 0,4 bis 0,6 pC. Dextrin und 28 pC. Stärkmehl enthielten; dieselben enthalten auch einen scharfen schädlichen Bestandtheil.

Wurzel von Cyclamen Europaeum.

Luca (2) hat von Untersuchungen, welche er über die im *Cyclamen Europaeum* enthaltenen Substanzen begonnen hat, die auf einen als *Cyclamin* bezeichneten Körper bezüglichen Resultate bekannt gemacht. Zur Darstellung des Cyclamins behandelte er die zerschnittenen Wurzelknollen der Pflanze wiederholt längere Zeit in der Kälte und bei Abschlufs des Lichtes mit rectificirtem Weingeist, destillirte aus dem filtrirten Auszug den gröfseren Theil des Weingeists ab, brachte den gelatinösen Rückstand bei 100° zur

(1) Cimento V, 458. — (2) Cimento V, 225; Compt. rend. XLIV, 723; Instit. 1857, 111; J. pharm. [3] XXXI, 427; J. pr. Chem. LXXI, 330; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 222; Chem. Centr. 1857, 767. Pelouze's Bericht Compt. rend. XLV, 909. Eine als *Arthanatin* bezeichnete krystallinische Substanz aus den Wurzelknollen des *Cyclamen Europaeum* hatte früher Saladin (J. chim. méd. VI, 418; Berzelius' Jahresber. XI, 291) beschrieben.

Wurzel von Cyclamen Europaeum.

Trockne, behandelte ihn wieder mit kaltem Weingeist und reinigte die bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung in weifsen amorphen Massen sich abscheidende Substanz durch nochmaliges Lösen in siedendem Weingeist und Ausscheiden durch Abkühlen der Lösung. Das so dargestellte Cyclamin ist eine neutrale, geruchlose, scharf schmeckende, amorphe weifse Substanz, die im leeren Raum getrocknet 54,5 pC. Kohlenstoff und 9,1 Wasserstoff ergab (es ist frei von Stickstoff, Phosphor oder Schwefel). Es wird bei Einwirkung des Lichtes gebräunt. Es zieht an feuchter Luft Wasser an und schwillt auf. In kaltem Wasser wird es zu einer durchscheinenden zähen Substanz; dann löst es sich zu einer die Polarisationsebene des Lichtes schwach nach links drehenden, bei dem Schütteln schäumenden, bei 60 bis 75° gerinnenden Flüssigkeit (das Coagulirte löst sich bei längerem Zusammenstehen mit der erkalteten Flüssigkeit wieder auf). Es wird in wässeriger Lösung nicht durch Jod gefärbt, reducirt Kupferoxyd in alkalischer weinsäurehaltiger Lösung nicht, wird durch Bierhefe nicht in Gährung versetzt; die wässerige Lösung absorbirt Chlor und Bromdampf, wobei sie ohne sich zu färben coagulirt. Bei Einwirkung von Synaptase bei 30 bis 35° wird es zersetzt und die Flüssigkeit enthält gährungsfähigen Zucker. Essigsäure löst es in der Kälte und coagulirt es bei dem Erwärmen nicht; Salzsäure löst es auch in der Kälte und coagulirt es gegen 80° unter Bildung von Zucker; concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine gelbe, dann violettroth werdende Flüssigkeit, aus welcher Wasser einen weifsen Niederschlag fällt; Salpetersäure zersetzt es je nach der Concentration derselben in verschiedener Weise; mit schmelzendem Kalihydrat entwickelt es Wasserstoff und es entsteht eine eigenthümliche, in Wasser wenig lösliche Säure. Luca betrachtet das Cyclamin als den giftigen Bestandtheil der Wurzelknollen von *Cyclamen Europaeum* (der Saft derselben wirkt in den Magen von Thieren gebracht

nicht giftig, wohl aber bei dem Einführen in das Blut oder bei Zusatz zu Wasser in welchem sich Fische befinden).

Wurzelknollen von Dioscorea batatas.

Grouven (1) untersuchte die Zusammensetzung der Wurzelknollen von *Dioscorea batatas* (*A*) und verglich dieselbe mit der durchschnittlichen einer weifsen Kartoffelart (*B* bei mineralischer, *C* bei stickstoffreicher Düngung cultivirt) :

	A	*B*	*C*		*A*	*B*	*C*
Wasser	83,00	76,40	75,20	Fett	0,32	0,29	0,31
Stärkmehl	8,00	14,91	15,58	Extractivstoffe	3,11	1,70	1,99
Proteïnsubst.	1,13	2,17	3,60	Holzfaser	0,70	0,99	1,03
Schleim, Dextrin	1,92	2,34	1,29	Asche	1,10	1,00	0,90
Zucker	0,72	0,15	0,11				

Saft von Vitis vinifera.

Wittstein (2) fand in dem an frischen Schnittflächen des Weinstocks im Frühling ausfliefsenden Safte (von 1,0021 sp. G.) Kali, Kalk und etwas Magnesia verbunden mit Weinsäure, Citronsäure, Milchsäure, Salpetersäure, wenig Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor, ferner Kieselsäure und Albumin; vorherrschend waren Kali, Citronsäure und Milchsäure; Aepfelsäure war nicht vorhanden.

Digitalis lutea.

G. F. Walz (3) erhielt bei der Destillation der Pflanze von *Digitalis lutea L.* mit Wasser ein schwach sauer reagirendes, eine fettartige Haut absonderndes Destillat, dessen Säure mit Baryt ein Salz von der Zusammensetzung BaO, $C_{10}H_9O_3$ gab; der wässerige Auszug der Pflanze ergab die früher (4) aus *Digitalis purpurea* dargestellten, als Digitalin, Digitasolin und Digitalicrin bezeichneten Substanzen.

Monotropa hypopitys.

Nach F. L. Winckler (5) giebt Kraut von *Monotropa hypopitys*, mit fast entwickelter Blüthe gesammelt, bei der Destillation mit Wasser ein flüchtiges Oel, das mit dem der

(1) Aus d. Zeitschr. f. deutsche Landwirthe 1857, 223 in Chem. Centr. 1857, 686. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 192; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 13. — (3) N. Jahrb. Pharm. VIII, 322. — (4) Jahresber. f. 1851, 567 f. — (5) N. Jahrb. Pharm. VII, 107; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 571.

Gaultheria procumbens übereinstimmt (aus salicyls. Methyl und einem Kohlenwasserstoff besteht); im Destillationsrückstand war eine anscheinend eigenthümliche, noch nicht genauer untersuchte Säure enthalten.

Chrysanthemum segetum.

Bangert (1) untersuchte die Asche der Wucherblume (*Chrysanthemum segetum*). Die frische Pflanze ergab 1,61, die bei 100° getrocknete 8,52 pC. Asche (mit 63,3 pC. in Wasser Löslichem), worin

NaCl	NaO	KO	SO_3	CO_2	PO_5	SiO_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	X*)
16,10	6,21	24,86	5,12	12,36	6,16	4,68	14,08	6,96	1,02	Spur	3,06

*) Sand und Kohle.

Blätter von Ilex aquifolium.

F. Moldenhauer (2) hat als Bestandtheile der Blätter von *Ilex aquifolium* einen gelben Farbstoff als *Ilixanthin* und eine Säure als *Ilexsäure* unterschieden. Das *Ilixanthin* wurde erhalten durch Ausziehen der im August gesammelten Blätter (die im Winter gesammelten lieferten nur Spuren davon) mit 80procentigem Weingeist, Abdestilliren des Weingeists aus der grünen Tinctur, Filtriren des Rückstands, Behandeln des bei längerem Stehen des Filtrats sich abscheidenden körnigen Sediments mit Aether zum Zweck der Beseitigung von Chlorophyll, Lösen in Weingeist und Abscheiden mittelst Wasser, und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser. Es bildet strohgelbe mikroscopische Nadeln, schmilzt gegen 198°, siedet bei 215° anscheinend unter Zersetzung, läfst sich nicht sublimiren, löst sich nicht in Aether, fast nicht in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser und in Weingeist. Die heifse wässerige Lösung ist gelb, wird durch Alkalien orangefarben, und giebt mit einfach- und mit basisch-essigs. Bleioxyd gelbe, in Essigsäure zu fast farbloser Flüssigkeit lösliche Niederschläge; bei längerem Kochen mit Schwefelsäure wird sie fast farb-

(1) Aus d. Jahrb. d. Ver. f. Naturk. in Nassau, Hft. XI in J. pr. Chem. LXX, 85; aus d. Zeitschr. f. deutsche Landwirthe 1857, 93 in Chem. Centr. 1857, 270. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 346; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 440; Chem. Centr. 1857, 766.

Blätter von Ilex aquifolium.

los, aber bei dem Erkalten scheidet sich das Ilixanthin anscheinend unverändert ab. Es verhält sich bezüglich des Färbevermögens dem Quercitrin ähnlich (vgl. S. 489). Es ist stickstofffrei und ergab 50,4 pC. Kohlenstoff und 5,6 Wasserstoff. — Aus dem wässerigen Decoct im August gesammelter Blätter (1) wurde durch Fällen mit basisch-essigs. Bleioxyd, Erwärmen des Filtrats mit Bleioxydhydrat, Eindampfen der von Blei befreiten Flüssigkeit ein zuckerreicher Syrup erhalten, in welchem sich Krystallblättchen des Kalksalzes der *Ilexsäure* ausschieden; dieses Salz ergab 18 pC. Kalk, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, giebt mit Silber-, Kupfer-, Mangan- und Zinksalzen keine Fällung, mit Zinnchlorür und mit einfach- und basisch-essigs. Bleioxyd Niederschläge (die Bleiniederschläge lösen sich in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels); die Säure selbst ist leicht löslich und bildet auch ein lösliches Barytsalz. Genaueres über die Ilexsäure und das im weingeistigen Auszug der Blätter enthaltene Ilicin hat Moldenhauer nicht mitgetheilt.

Blätter von Tropaeolum majus.

Rochleder (2) theilt mit, dafs Blätter von *Tropaeolum majus*, welche Payr untersuchte, eine grofse Menge einer krystallisirbaren Substanz enthielten, die als Tropaeolsäure beschrieben worden sei, aber aus schwefels. Kali bestehe (3); aus dem schleimigen Decoct der Blätter fällt Alkohol Flocken einer Pectinsubstanz.

Rinde von Rhamnus frangula.

A. Casselmann (4) hat den in der Faulbaumrinde enthaltenen gelben krystallisirbaren Farbstoff untersucht.

(1) Im Januar gesammelte enthielten auch viel Ilexsäure, aber zugleich eine grofse Menge die Darstellung derselben erschwerender gummiartiger Substanzen. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIV, 41; J. pr. Chem. LXXII, 393; Chem. Centr. 1858, 63. — (3) Müller's Tropaeolsäure (Ann. Ch. Pharm. XXV, 207), die in Wasser, Alkohol und Aether löslich war und sauer reagirte, scheint doch etwas Anderes gewesen zu sein. — (4) Ann. Ch. Pharm. CIV, 77; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 153; Chem. Centr. 1858, 85; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 227; J. pharm. [3] XXXIII, 79.

Rinde von Rhamnus frangula.

Dieser findet sich in gröfserer Menge in älterer Rinde von Zweigen, während in jüngerer der den ersteren begleitende amorphe harzige Farbstoff sich reichlicher vorfindet. Zur Darstellung jenes, als *Frangulin* (1) benannten Farbstoffs zieht Casselmann die zerkleinerte Rinde wiederholt mit ammoniakhaltigem Wasser bei Siedehitze aus, setzt den dunkelroth gefärbten Auszügen Salzsäure zu, behandelt die sich langsam absetzenden braunschwarzen Niederschläge, nach dem Auswaschen derselben, unter Zusatz von einfach-essigs. Bleioxyd mit 80grädigem Alkohol bei Siedehitze, fällt aus der braungelben Lösung Gerbstoff u. a. mittelst essigs. Bleioxyds, setzt der heifsfiltrirten Flüssigkeit Wasser bis zu starker Trübung zu, erhitzt bis zum Verschwinden der Trübung, läfst die Flüssigkeit wochenlang stehen und reinigt das dann ausgeschiedene Frangulin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol. Oder es wird die alkoholische Lösung nach dem Abfiltriren von dem durch essigs. Bleioxyd hervorgebrachten Niederschlage mit Bleioxydhydrat oder basisch-essigs. Bleioxyd geschüttelt, der alles Frangulin enthaltende Niederschlag in sehr verdünntem Weingeist mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei mit kochendem Alkohol ausgezogen (der harzige Farbstoff bleibt dann gröfstentheils ungelöst), die Lösung mit Wasser verdünnt und das sich absetzende Frangulin wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Frangulin bildet geschmack- und geruchlose citrongelbe matt-seideglänzende krystallinische (aus mikroscopischen quadratischen Tafeln bestehende) Massen, schmilzt bei etwa 249° und beginnt hier unter theilweiser Zersetzung zu goldgelben mikroscopischen Nadeln zu sublimiren; es ist

(1) Der von Buchner (Jahresber. f. 1853, 536) als *Rhamnoxanthin* beschriebene Farbstoff aus der Wurzelrinde von Rhamnus frangula war nach Casselmann dieselbe Substanz, im weniger reinen Zustand. Die zuerst von Casselmann gehegte Vermuthung, dieser Farbstoff möge mit der Chrysophansäure identisch sein, fand sich nicht bestätigt.

Rinde von Rhamnus frangula.

unlöslich in Wasser, löslich in 160 Th. warmen 80procentigen Alkohols (bei dem Erkalten der Lösung scheidet es sich fast vollständig ab), fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Aether, löslich in heifsen fetten Oelen, Benzol und Terpentinöl. Seine Zusammensetzung (nach dem Trocknen bei 100°) entsprach der Formel $C_{12}H_6O_6$; bestimmte Verbindungen mit Basen liefsen sich nicht erhalten. Durch Alkalien wird es mit purpurrother Färbung gelöst, durch Säuren wieder gelb gefällt. Metallsalze fällen es nicht. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit in der Kälte eine dunkelrothe, beim Erhitzen sich bräunende Lösung, aus welcher es durch Wasser wieder gefällt wird. Concentrirte Salpetersäure löst es bei dem Kochen ohne Zersetzung. Rauchende Salpetersäure löst es unter Entwickelung salpetriger Dämpfe und Bildung von Oxalsäure und (wenn die Einwirkung nicht allzu heftig und die Temperatur nicht zu hoch war) einer als *Nitrofrangulinsäure* bezeichneten Säure, welche in Wasser schwerer löslich als Oxalsäure, in Alkohol leicht löslich ist, und sich hierdurch von Oxalsäure rein erhalten läfst. Die reine Nitrofrangulinsäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen gelben, aus der alkoholischen in langen seideglänzenden sternförmig gruppirten orangerothen Nadeln $C_{40}H_{11}N_5O_{37}$ (Casselmann erklärt ihre Bildung : $4\,C_{12}H_6O_6 + 14\,NO_4 = C_{40}H_{11}N_5O_{37} + 4\,(C_2O_3, HO) + 9\,HO + 9\,NO_2$), schmeckt bitterlich adstringirend, ist geruchlos, verpufft beim Erhitzen, löst sich wenig in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser mit dunkel-carmoisinrother Färbung, leicht in Alkohol und in Aether; concentrirte Säuren wirken in der Kälte kaum auf sie ein; Alkalien lösen sie mit violettrother Farbe; bei anhaltendem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heifse wässerige Lösung wird diese veilchenblau und Schwefel scheidet sich ab (Salzsäure fällt dann einen veilchenblauen Niederschlag). Die Lösungen der Salze alkalischer Erden und mehrerer schwerer Metalloxyde geben mit der Lösung der Nitrofrangulinsäure feuerrothe

Niederschläge. Das so dargestellte Silbersalz ist wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, krystallisirt in zinnoberrothen Nadeln AgO, $C_{40}H_{10}N_5O_{36}$, löst sich leicht in Alkohol und in Aether, zersetzt sich bei dem Erhitzen unter heftiger Detonation. Das Kupfersalz wird durch Zusatz einer alkoholischen Lösung der Säure zu essigs. Kupferoxyd als veilchenblauer, anscheinend unkrystallinischer Niederschlag gefällt (1); es ist getrocknet violettroth, CuO, $C_{40}H_{10}N_5O_{36}$, löst sich sehr wenig in Wasser, etwas mehr in Alkohol und in Aether, leicht in Essigsäure mit veilchenblauer Farbe, und zersetzt sich bei dem Erhitzen unter noch stärkerer Detonation.

Rinde von Fraxinus excelsior.

Die Substanz aus der Eschenrinde, deren Lösung blaue Fluorescenz zeigt (2), hat Salm-Horstmar (3) nun krystallisirt erhalten und als *Fraxin* bezeichnet. Zur Darstellung des Fraxins wird das Decoct der zur Blüthezeit des Baumes abgelösten Rinde mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt, das Filtrat mit basisch-essigs. Bleioxyd gefällt, letzterer Niederschlag in Wasser vertheilt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit zum Krystallisiren gebracht. Das Fraxin bildet gelblichweifse büschelförmig vereinigte Nadeln, schmeckt schwach bitter und dann adstringirend, ist geruchlos, löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser. Letztere Lösung ist im concentrirten Zustand gelb und sauer reagirend; stark verdünnt zeigt sie, besonders bei Anwesenheit von Spuren von Alkalien, im Tageslicht blaue Fluorescenz (4), die auf Zusatz von Säure verschwindet; sie wird durch Alkalien schwefelgelb gefärbt (Fraxinkrystalle werden in ammoniak-

(1) Bei Zusatz von essigs. Kupferoxyd zur Lösung der Säure, oder bei Anwendung von wässeriger Säure, scheidet sich ein nicht näher untersuchtes Salz in rothen Flocken aus. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 144. — (3) Pogg. Ann. C, 607; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 250; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 122; Chem. Centr. 1857, 452. — (4) Vgl. über diese auch Pogg. Ann. CIII, 652.

Rinde von Fraxinus excelsior.

haltiger Luft auch gelb), durch Eisenchlorid grün gefärbt und dann citrongelb gefällt, durch ammoniakalische Lösung von essigs. Bleioxyd gelb gefällt. Das Fraxin löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Weingeist (auch diese Lösungen zeigen die Fluorescenz; an Thierkohle geben sie den Fraxingehalt vollständig ab), nicht in Aether. Es schmilzt bei schwachem Erhitzen und erstarrt dann amorph; stärker erhitzt zersetzt es sich unter Sublimation einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Substanz, deren wässerige Lösung auf Ammoniakzusatz gelb wird und Fluorescenz zeigt. Bei dem Digeriren des Fraxins mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein krystallisirbares Spaltungsproduct. Salm-Horstmar glaubte, in dem weingeistigen Extract der Eschenrinde sei noch ein durch blutrothe Fluorescenz ausgezeichneter, an der Luft rasch verharzender Körper enthalten, fand aber später (1), dafs die rothe Fluorescenz des kalt bereiteten weingeistigen Extracts auf einer Beimischung von Chlorophyll beruht.

Rinde von Aesculus hippocastanum.

In einer Mittheilung Rochleder's (2) über die Anwendung des Thonerdehydrats und der Thonerdesalze bei der Analyse von Pflanzentheilen hebt Derselbe hervor, dafs auch viele andere Pflanzenbestandtheile, und nicht lediglich Farbstoffe, durch das, leicht rein darzustellende, Thonerdehydrat aus ihren Lösungen gefällt werden, oder sich aus den Lösungen nach Zusatz von Alaun und dann von Ammoniak in Verbindung mit Thonerde abscheiden. Für die Darstellung von *Aesculin* ist es namentlich vortheilhaft, ein wässeriges Decoct von Kastanienrinde mit Alaunlösung und etwas überschüssigem Ammoniak zu versetzen, die von dem rehfarbenen Niederschlag abfiltrirte weingelbe Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mit etwas Essigsäure zur Trockne zu bringen, aus dem Rückstand, welcher

(1) Pogg. Ann. CI, 400; J. pr. Chem. LXXI, 512. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIII, 4; J. pr. Chem. LXXI, 414; Dingl. pol. J. CXLVI, 218; Chem. Centr. 1857, 358.

neben schwefels. Kali und Ammoniak und etwas essigs. Ammoniak alles Aesculin enthält, letzteres durch Auskochen mit einer kleinen Menge starken Weingeists auszuziehen und nach dem Auskrystallisiren durch Auspressen und Umkrystallisiren zu reinigen.

Rinde von Platanus orientalis.

Belhomme (1) hat unvollständige Angaben gemacht über die Bestandtheile der Platanenrinde, unter welchen er einen als *Platanin* bezeichnet. Genaueres darüber, wiefern diese Substanz eine eigenthümliche sei, läfst sich seiner Mittheilung nicht entnehmen.

Rinde, Blätter und Knospen von Populus balsamifera.

Wittstein (2) fand in der Rinde der Zweige der Balsampappel viel Salicin, viel Hartharz, eisengrünende Gerbsäure, Oxalsäure, Stärkmehl neben Chlorophyll, Wachs, fettem Oel u. a., kein Populin. Die Blätter ergaben bei der Destillation mit Wasser ein weder ein flüchtiges Oel noch eine flüchtige Säure enthaltendes Destillat; die Flüssigkeit des Rückstandes war reich an eisengrünendem Gerbstoff und Salicin. Die Knospen ergaben einen beträchtlichen Gehalt an Harz, flüchtiges Oel, flüchtige Säuren, eisengrünenden Gerbstoff, Salicin.

Knospen von Populus nigra u. P. dilatata.

Hallwachs (3) erhielt einen krystallinischen Körper aus den Knospen von *Populus nigra* oder *dilatata* durch Auskochen derselben mit Kalkwasser, Ansäuren der eingeengten Flüssigkeit mit Salzsäure, Auswaschen des sich allmälig absetzenden gelblichbraunen Pulvers mit kaltem Wasser, Behandeln des Rückstandes mit siedendem Wasser, wo sich der neue Körper löst und bei dem Erkalten der heifs filtrirten Flüssigkeit sich in weifslichgelben Flittern ausscheidet, Reinigen desselben durch Abwaschen mit kaltem Wasser, Lösen in siedendem Wasser, Fällen der Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd, Zersetzen des in Wasser suspendirten Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoff,

(1) Compt. rend. XLV, 258; Instit. 1857, 298. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 47. — (3) Ann. Ch. Pharm. CI, 372; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 117; Chem. Centr. 1857, 401.

Knospen von Populus nigra u. P. dilatata.

heifs Filtriren, Umkrystallisiren der sich ausscheidenden weifsen Blättchen aus Aether und Wasser. Der so erhaltene Körper bildet weifse, geschmacklose, schwach riechende Blättchen (aus mikroscopischen prismatischen Krystallen bestehend), löst sich in 1998 Th. kalten Wassers, leicht in heifsem Wasser (diese Lösung reagirt stark sauer), in 44 Th. Aether von 20°, leicht in Alkohol und wässerigen Alkalien, schmilzt bei 180° und zersetzt sich über 200°. Er löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure mit strohgelber Färbung, die durch wenig Salpetersäure in Dunkelcarmoisinroth übergeführt wird; syrupdicke Chlorzinklösung löst ihn in der Hitze zu rother Flüssigkeit; Salpetersäure wandelt ihn beim Erwärmen zu Pikrinsäure um; nach dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Barytwasser enthält die Flüssigkeit Zucker. Der neue Körper ergab 62,5 pC. Kohlenstoff und 5,9 Wasserstoff.

Früchte von Prunus spinosa.

Nach J. B. Enz (1) ergaben die reifen Schlehen bei successiver Behandlung mit Lösungsmitteln 2,2 pC. in Aether Lösliches (eisengrünenden Gerbstoff, Aepfelsäure und Kalksalze; wachsartiges Fett, Chlorophyll und wenig flüchtiges Oel), 4,8 pC. in Weingeist Lösliches (Zucker, eisengrünenden Gerbstoff, Aepfelsäure und Kalksalze, rothen Farbstoff, grünes Harz), 4,3 pC. in Wasser Lösliches (Gummi, Pectin, Aepfelsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verbunden mit Kali, Kalk und Magnesia; extractive Materie), 1,7 pC. in Salzsäure Lösliches (galluss. Eisenoxyd, in Humussubstanzen umgewandelte Materie, phosphors. Kalk und Magnesia), 16,1 pC. Pflanzenfaser (nebst den Steinen, deren Kerne beim Behandeln mit Wasser Blausäure liefern), 70,9 pC. Wasser. Die reifen Früchte enthalten keine Weinsäure oder nur Spuren davon. Die Farbe der reifen Schlehen rührt von einem purpurrothen, auf der inneren Fläche der Fruchtschale abgesonderten Farbstoff her, der im Wesent-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 170; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 300.

lichen mit dem rothen Farbstoff der Weintrauben übereinstimmt.

Früchte von Alnus glutinosa.

Röthe (1) untersuchte die Asche der Früchte der Schwarzerle (*Alnus glutinosa* Gaertn.), gewachsen auf Thonboden bei Augsburg (2). Der Aschengehalt der Ende December gesammelten (wie getrockneten ?) Früchte betrug 1,713 pC.; die Asche ergab, nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand :

KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	PO_5	SO_3	NaCl	SiO_3
28,98	0,98	29,28	11,68	4,74	0,72	14,07	4,00	0,17	5,38

Fruchtfleisch von Salisburia adiantifolia.

Schwarzenbach (3) fand in dem Fruchtfleisch von *Salisburia adiantifolia* (*Gingko biloba*) 74,6 pC. Wasser, 24,3 organische und 1,1 unorganische Substanzen. Aether entzog den Früchten 9 pC. eines sauer reagirenden gelben, bei 0° krystallinisch erstarrenden Oels, aus welchem eine als *Gingkosäure* bezeichnete und als $C_{48}H_{48}O_4$ betrachtete, bei 35° schmelzende fette Säure dargestellt wurde. Aufserdem enthalten die Früchte etwas Buttersäure, Citronsäure, Gummi, Pectin, Zucker u. a.

Samen von Aesculus hippocastanum.

Wie Rochleder (4) in vorläufiger Mittheilung angiebt, fand er in den Samen der Rofskastanie eine schön krystallisirende farblose Substanz, welche insofern ein Hauptbestandtheil jener Samen sei, als die anderen nicht krystallisirbaren Bestandtheile derselben zu ihr in einer sehr einfachen Beziehung stehen. Ueber jene Substanz, die eine gepaarte Verbindung sei, wie auch über die damit isomere Caïncasäure, das Saponin (welches nach Versuchen von Payr bei Einwirkung von Kali eine krystallisirbare Säure

(1) X. Bericht des naturhistor. Vereins in Augsburg (1857), 39. — (2) Demselben Thonboden, von dem auch die Früchte der grauen Erle, welche Röthe früher (Jahresber. f. 1856, 693) analysirte. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 424. Wittstein erinnert, dafs die von Peschier (Trommsdorff's Journ. XXV, 2, 88) als Gingkosäure bezeichnete Säure wohl unreine Essigsäure war. — (4) Wien. Acad. Ber. XXIV, 42; J. pr. Chem. LXXII, 394; Chem. Centr. 1858, 96.

neben einer amorphen, durch Salzsäure in zwei Körper spaltbaren Substanz gebe) u. a. verspricht er später Ausführlicheres zu veröffentlichen.

Samen von Agrostemma Githago.

Schulze (1) hatte angegeben, in dem Samen von *Agrostemma Githago* sei eine, als *Agrostemmin* bezeichnete, organische Base enthalten. Crawfurd (2) fand bei der Untersuchung dieser Samen die Existenz einer solchen Base nicht bestätigt. Für Scharling's *Githagin* (3) fand er Bussy's Angabe (4) bestätigt, dafs dasselbe identisch ist mit dem Saponin (er fand in dem nach Scharling's Verfahren dargestellten Präparat, nach dem Trocknen bei 110°, 50,7 pC. Kohlenstoff und 7,4 Wasserstoff). Als ungefähre Zusammensetzung der Samen giebt Crawfurd : 5,2 pC. fettes Oel mit etwas Harz, 0,9 Saponin, 7,5 Zucker, 5,5 Gummi und extractive Materie, 46,0 Stärkmehl, 24,9 Faser, 10,0 Wasser. Der Samen ergab 2,6 pC. Asche, die in 100 Th. enthielt :

KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
19,55	2,48	19,65	6,09	1,17	7,50	0,84	2,70	31,80	1,55	6,67

Samen der Maesa picta.

Apoiger (5) untersuchte den in Abyssinien als Bandwurmmittel dienenden Samen von *Maesa picta* Hochst. (*Saoria*); er fand darin als in Aether, Alkohol und Wasser lösliche Bestandtheile wachsartige Substanz, Weichharz, fettes, nicht trocknendes Oel, kratzenden Stoff, Extractivstoff, Gummi, Pectin, Albumin, Zucker, eisengrünende Gerbsäure, Milchsäure, Citronsäure, Traubensäure (?), eine flüchtige Säure (?), flüchtiges Oel; welcher der wirksame Bestandtheil der Samen sei, blieb unentschieden. Der bei 100° getrocknete Samen gab 7,76 pC. Asche, worin :

KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	MnO	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	BO_3*)
27,84	9,04	8,76	7,47	0,98	1,69	Spur	9,00	3,73	9,93	6,09	15,17	0,30

*) und Verlust. Ueber das Vorkommen der Borsäure vgl. S. 94.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 645. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 361; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 604. — (3) Jahresber. f. 1850, 549. — (4) Jahresber. f. 1851, 565. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 481.

A. Tuchen (1) untersuchte mehrere Cacaosorten, die Samen verschiedener *Theobroma*-Arten, mit folgenden Resultaten :

Samen versch. Theobroma-Arten.

	Guayaquil	Surinam	Caracas	Para	Marañon	Trinidad
Wasser	6,20	6,02	5,58	5,55	5,48	4,88
Cacaoroth	4,56	6,62	6,18	6,19	6,57	6,22
Kleber	2,97	3,21	3,22	2,99	3,14	3,14
Fett	36,38	36,97	35,08	34,48	38,25	36,42
Schleim	1,58	0,96	1,19	0,78	0,68	0,61
Extractivstoff	3,44	4,18	6,22	6,62	3,38	5,48
Stärkmehl	0,53	0,55	0,62	0,29	0,72	0,51
Theobromin	0,63	0,56	0,55	0,67	0,38	0,48
Huminsäure	8,58	7,25	9,28	8,63	8,03	9,25
Cellulose	30,50	30,00	28,67	30,22	29,77	29,87
Asche	3,03	3,00	2,92	3,00	2,92	2,98
	98,40	99,32	99,51	99,42	99,22	99,84

Cacaoroth nennt Tuchen einen aus dem wässerigen Decoct des Cacao durch einfach-essigs. Bleioxyd fällbaren und aus dem Niederschlag mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedenen, in Wasser und in Alkohol löslichen rothen Farbstoff, der durch Eisensalze grün gefärbt wird und durch Oxydation in eine Gerbsäure übergehe. Dieser Farbstoff bedinge zusammen mit dem Theobromin den Geschmack des Cacao; bei gelindem Rösten des letztern und seiner weiteren Zubereitung zur Chocolade erleide nur das Cacaoroth eine Veränderung.

Ueber die Zusammensetzung verschiedener Früchte, Samen u. a. vgl. auch bei technischer Chemie (Nahrungsmittel).

Nähere Bestandtheile des Thierkörpers.
Albumin.

Melsens (2) antwortet in einer ausführlichen Mittheilung auf die Einwürfe, welche von Panum (3), Har-

(1) Ueber die organischen Bestandtheile des Cacao (Dissertation), Göttingen 1857. — (2) Bull. de l'Acad. royale de Belgique XXIV, Nr. 2; im Ausz. Instit. 1857, 201. — (3) Jahresber. f. 1852, 690 u. 691.

Albumin. ting und Anderen bezüglich seiner Angaben über das Festwerden eiweifsartiger Materien (1) durch mechanische Einwirkung erhoben worden sind. Melsens erklärt seine früheren Beobachtungen für genau und hält auch die Bezeichnung »künstliches Zellgewebe« für das ohne chemische Einwirkung in den festen Zustand übergegangene Eiweifs aufrecht. Er zeigt, dafs Eiweifs, nach dem Verfahren von Wurtz gereinigt und nur Spuren in Wasser unlöslicher Asche gebend, wie das frische Eiweifs von Eiern durch Bewegung fest werde. Nach einem Versuche seines Bruders, A. Melsens, wird Eiweifs, rein oder mit Salz vermischt, eine Stunde lang in verschlossenen Röhren in die Mischung von fester Kohlensäure und Aether getaucht und dann der Luft ausgesetzt, wieder vollkommen flüssig. Das Eiweifs von venösem oder arteriellem Blut wird auf mechanischem Wege nicht fest; man erhalte zwar bisweilen eine mehr oder weniger beträchtliche Trübung, welche unter dem Mikroscope als kugelige oder körnige Masse erscheine, niemals aber die faserige Beschaffenheit des durch Stofs oder Einleiten von Kohlensäure fest gewordenen Eieralbumins zeige. Klar filtrirte Fleischflüssigkeit (durch Befeuchten von zerhacktem Muskelfleisch oder Herz eines Pferdes mit Wasser und Pressen erhalten) trübte sich dagegen beim Einleiten von Kohlensäure, unter Bildung von Granulationen, aber auch von verlängerten Fasern, Zellen und Membranen. Nach einer zweiten Behandlung des Muskelfleisches mit Wasser und festem Kochsalz wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche dieselbe Eigenschaft zeigte. Die in dieser Weise entstehenden Fasern sind indessen weder so elastisch, noch vereinigen sie sich zu grofsen Platten, wie das Eieralbumin. Muskelfleisch des Kalbes, fein zerhackt mit $^1/_4$ Kochsalz gemengt und zur Erleichterung des Auspressens einige Zeit auf höchstens 40^0 erwärmt, liefert eine Flüssigkeit, welche beim Stehen vollkommen klar

(1) Jahresber. f. 1851, 576.

Albumin.

bleibt, beim Durchleiten von Kohlensäure- oder Wasserstoffgas aber sich trübt, unter Bildung mikroscopischer Granulationen und verlängerter Fasern. Melsens beobachtete ferner, dafs die aus den Ovarien einer Kuh ausgeprefste Flüssigkeit beim Schütteln neben kugeligen Anhäufungen auch deutliche Fasern bildete; die Flüssigkeit aus den Graf'schen Bläschen einer Stute, von alten und jungen Kühen trübte sich nicht beim Erhitzen auf die Temperatur des Thieres, weder für sich, noch nach Salzzusatz; die durch Ausziehen der (ohne die Fallop'schen Röhren) zerhackten Ovarien mit Salzwasser erhaltene Flüssigkeit trübte sich dagegen ähnlich wie salzhaltige Fleischflüssigkeit beim Erwärmen auf etwa 40°.

C. Studiati (1) ist der Ansicht, dafs die Eigenschaft des Albumins, bei mechanischer Bewegung seiner Lösung faden- und membranenartige Massen zu bilden, zur Unterscheidung von anderen verwandten Körpern dienen könne. — C. Maggiorani (2) theilt einige, vorzugsweise mikroscopische Beobachtungen mit über die Einwirkung der Electricität auf Eiereiweifs und die hierbei erfolgende Annahme fester Formen desselben. — Vintschgau (3) bespricht die Reactionen, welche für das Albumin und das Krystallin als unterscheidende angegeben worden sind; er kommt zu dem Resultat, die Verschiedenheiten rühren nur davon her, dafs beide Körper unter verschiedenen Umständen verglichen wurden, unter gleichen Umständen zeigen aber beide gleiche Reactionen.

Behandelt man Eiweifs in der Wärme mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure, so entwickelt sich, wie Rochleder (4) vorläufig mittheilt, nach Versuchen von L. Mayer etwas Schwefelwasserstoff, und es bilden sich neben Salmiak zwei in der sauren Flüssigkeit lösliche

(1) Cimento V, 300. — (2) Cimento VI, 380. — (3) Cimento VI, 364. — (4) Wien. Acad. Ber. XXIV, 38; J. pr. Chem. LXXII, 392; Chem. Centr. 1858, 68.

Körper und ein dritter darin unlöslicher, welcher letztere alle Eigenschaften des Chondrins und eine Zusammensetzung habe, welche nur wenig von den bis jetzt mit Chondrin angestellten Analysen abweiche.

Caseïn.

A. Völcker (1) hat eine Analyse des Caseïns ausgeführt. Das hierzu dienende Präparat wurde aus Milch mittelst einer gesättigten Kochsalzlösung ausgeschieden, mit Alkohol und Aether behandelt, dann in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Essigsäure gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen und nochmals mit Alkohol und Aether behandelt. Es enthielt bei 110° getrocknet in 100 Th. : 53,43 Kohlenstoff, 7,12 Wasserstoff, 15,36 Stickstoff, 21,92 Sauerstoff, 1,11 Schwefel, 0,74 Phosphor und 0,32 Asche.

Erkennung s. g. Proteïnsubstanzen.

Piotrowski (2) hat gefunden, dafs Eiweifskörper und ihre näheren Abkömmlinge mit einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd und sodann mit Kali- oder Natronlauge behandelt eine schöne tief veilchenblaue Farbe annehmen. Die Reaction erscheint nicht, oder nur unvollkommen, wenn das Alkali vor dem Kupfersalz zugefügt wird. Feste eiweifsartige Körper zeigen die violette Färbung beim Betupfen mit schwefels. Kupferoxyd, dann mit Natronlauge und Abspülen des anhängenden Kupferoxydhydrats mit Wasser.

Zersetzung der Proteïnsubstanzen durch Salpetersalzsäure.

Mühlhäuser (3) hat seine Untersuchungen über die Zersetzungsproducte der s. g. Proteïnverbindungen durch Salpeter-Salzsäure fortgesetzt. Aufser den beiden schon früher (4) beschriebenen Körpern — dem flüchtigen Chlorazol $C_8H_8Cl_3N_2O_8$, und dem terpentinartigen Körper (*A*) $C_{24}H_{12}Cl_3NO_8$ — bilden sich, wie Mühlhäuser jetzt nachweist, neben Oxalsäure und Schwefelsäure noch zwei andere nicht flüchtige schwefelfreie Zersetzungsproducte,

(1) Aus dem Rep. of the 25. meeting of the Brit. Assoc. Sept. 1855, 78 in J. pr. Chem. LXXI, 118. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIV, 335. — (3) Ann. Ch. Pharm. CI, 171; J. pr. Chem. LXX, 484; Chem. Centr. 1857, 325; Chem. Gaz. 1857, 261. — (4) Jahresber. f. 1854, 670.

Zersetzung der Proteïnsubstanzen durch Salpetersalzsäure.

von denen das eine (*B*) ölartig flüssig, das andere (*C*) körnig krystallinisch ist. Zur Gewinnung dieser beiden letzteren befreit man die von dem Körper *A* getrennte Mutterlauge durch Verdampfen von dem Säureüberschufs, und versetzt dieselbe, wenn nach mehrtägigem Stehen keine Oxalsäure mehr auskrystallisirt, mit dem 3- bis 4fachen Vol. Wasser, wo sich der Körper *B* in braunen Tropfen ausscheidet, welche nach und nach auf dem Boden des Gefäfses eine ölartige Schichte bilden. Aus der weiter verdampften Mutterlauge setzt sich nach einigen Tagen der Körper *C* in braunen krystallinischen Kugeln und Krusten ab; durch nochmalige Wiederholung dieses Verfahrens gewinnt man neue Mengen beider Producte. Der Körper *B* ist braunroth, ölartig, dünnflüssiger als der Körper *A*, angenehm gewürzhaft riechend und von saurer Reaction; er löst sich leicht in Alkohol und (leichter als *A*) in Wasser und in Salpetersäure. Er verpufft nicht beim Erhitzen, krystallisirt unter keinen Umständen und wird in der Kälte undurchsichtig und starr. Die Analyse des durch Verdunsten der filtrirten alkoholischen Lösung, Waschen des Rückstandes mit heifsem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure gereinigten Körpers *B* führte zur Formel $C_{26}H_{18}Cl_3NO_{18}$. Verbindungen, welche sich zur Bestimmung des Atomgewichts eignen, lassen sich nicht damit darstellen; die Niederschläge mit Metallsalzen und mit Barytwasser sind amorph, braun, beim Trocknen sich zersetzend. In Kali und Natron ist der Körper leicht löslich, mit Ammoniak ist er nicht verbindbar. — Der in braunen Kugeln und Krusten krystallisirt erhaltene saure Körper *C* ist nach wiederholtem Umkrystallisiren weifs, schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in 39 Th. Alkohol und in 83 Th. Aether. Die Analyse der reinen Substanz wie des schwerlöslichen Silbersalzes ergab die Zusammensetzung der Fumarsäure, $C_8H_4O_8$, mit der sie auch nach den Eigenschaften identisch ist. — Mühlhäuser hat ferner die Zersetzungsproducte der beiden nicht flüchtigen Körper (*A* und *B*) durch rau-

Zersetzung der Proteïnsubstanzen durch Salpetersalzsäure.

chende Salpetersäure untersucht. Der Körper *A*, von der Formel $C_{24}H_{12}Cl_{8}NO_{8}$, löst sich beim Erhitzen mit 100 Th. rauchender Salpetersäure (von 1,5 spec. Gew.) und bei der Destillation geht, $^{1}/_{10}$ etwa vom Gewicht des ursprünglichen betragend, ein dem Chlorazol sehr ähnlicher, aber in der Zusammensetzung verschiedener Körper, neben geringen Mengen flüchtiger fetter Säuren, über. Seine Analyse ergab die Formel $C_{4}H_{2}N_{2}Cl_{2}O_{8}$, wonach er Leimzucker sein könnte, in welchem H_{2} durch Cl_{2} und H durch NO_{4} ersetzt ist. Der Retorteninhalt, am besten der durch Abgiefsen von der Mutterlauge befreite krystallinische Theil desselben, liefert bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure ein krystallinisches Zersetzungsproduct, welches nach der Reinigung weifse, lockere, seideglänzende Nadeln bildet, die leicht sublimiren, sich in Alkohol leicht lösen und im heifsem Wasser bevor sie sich auflösen schmelzen. Die Substanz ist eine Säure von der Formel der Dichlorsalicylsäure, $C_{14}H_{4}Cl_{2}O_{6}$, von welcher sie sich durch ihre gröfsere Löslichkeit in heifser Salpetersäure unterscheidet. Das Kalisalz ist gefärbt, krystallinisch, ebenso das Natronsalz; das Silbersalz ist amorph, rothbraun und wie die alkalischen Salze nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Auch die Säure selbst zeigte bei verschiedenen Darstellungen eine wechselnde Zusammensetzung. Ein drittes, in gröfserer Menge gebildetes Zersetzungsproduct ist in der Mutterlauge enthalten, und ist mit heifsem Wasser gereinigt klar, dickflüssig, gelbröthlich, leicht löslich in warmer Salpetersäure, sowie in Alkohol und Aether, und schwer löslich in Wasser. Es reagirt stark sauer, ist geruchlos, zieht Wasser aus der Luft an und verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne Rücklassung von Kohle, unter Verbreitung eigenthümlich riechender, Husten erregender Dämpfe. Die Analyse dieser Substanz führte zur Formel $C_{12}H_{3}Cl_{2}NO_{6}$. Sie ist eine schwache Säure, deren gelbliches Natronsalz sternförmig gruppirte zerfliefsliche Nadeln bilden. Die von Laurent beschriebene Nitrodichlorcarbolsäure hat dieselbe

Zersetzung der Proteïnsubstanzen durch Salpetersalzsäure.

Zusammensetzung, ist aber krystallinisch, der Pikrinsäure ähnlich und verpufft beim Erhitzen. — Der Körper *B*, von der Formel $C_{26}H_{18}Cl_3NO_{18}$, liefert bei gleicher Behandlung mit rauchender Salpetersäure einen flüchtigen, dem Chlorazol ebenfalls ähnlichen Körper von der Formel $C_4HCl_2NO_{10}$, sodann in geringer Menge ein krystallinisches sublimirbares Product, welches nach der Reinigung geruchlose weifse, kurze, sternförmig gruppirte Nadeln bildet, die sauer reagiren und sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol lösen. Ihre Analyse entsprach der Formel $C_{16}H_6Cl_2O_4$. Das Hauptproduct der Zersetzung ist ein in der Salpetersäure gelöst bleibender, gelber, ölartiger Körper von der Formel $C_{24}H_{16}Cl_3NO_{18}$. Er ist nach der Reinigung durch Auflösen in Alkohol, Versetzen mit wässerigem Kali und Ausfällen mit Salzsäure fast geruchlos, von bitterem Geschmack, stark saurer Reaction, leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser und, wie es scheint, ohne Zersetzung flüchtig. Die Verbindungen mit Basen sind amorph, braunroth oder orange und weit reicher an Basis, als dem Atomgewicht der obigen Formel entspräche. Oxalsäure findet sich nicht unter den Zersetzungsproducten der Körper *A* und *B* durch Salpetersäure.

Zersetzung der Proteïnsubstanzen durch übermangans. Kali.

Die Angabe von Béchamp (1), dafs sich durch Oxydation eiweifsartiger Körper mittelst übermangans. Kali's Harnstoff bilde, hat Städeler (2) nicht bestätigt gefunden. Bei genauer Einhaltung des von Béchamp angegebenen Verfahrens erhielt Städeler aus 50 Grm. Hühnereiweifs (also etwa 6 Grm. Albumin) keine Spur von Harnstoff, wohl aber eine nicht unbeträchtliche Menge von Benzoësäure. Auf 1 Th. Albumin wurden zur vollständigen Oxydation nur etwa $3^1/_3$ Th. übermangans. Kali verbraucht. Städeler deutet darauf hin, wie diese Bildung der Benzoësäure, welche als Oxydationsproduct von Proteïnkörpern schon

(1) Jahresber. f. 1856, 696. — (2) J. pr. Chem. LXXII, 251; Chem. Centr. 1858, 90; J. pharm. [3] XXXIII, 156; Chem. Gaz. 1858, 101.

von Guckelberger beobachtet war, die Annahme unnöthig mache, dafs zur Bildung von Hippursäure die erforderliche Benzoësäure durch die Futterkräuter in den Leib der Herbivoren gelangen müsse.

Leucin.

Schwarzenbach (1) hat in dem Magen- und Darminhalt von Schmetterlingspuppen (Sphinx pinastri, Cossus ligniperda) die Gegenwart von Leucin, von harns. Natron und harns. Ammoniak dargethan.

H. Schwanert (2) hat einige Metamorphosen des Leucins studirt. Zur Darstellung desselben empfiehlt er folgendes Verfahren als vortheilhaft : Man kocht 2 Pfd. Hornspäne mit 5 Pfd. Schwefelsäure und 13 Pfd. Wasser 24 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers.

(1) Aus den Verh. der Würzb. phys.-med. Ges. in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 430. Im Anschlufs an Al. Müller's (Jahresber. f. 1852, 486) Angaben über die Bildung von Leucin oder leucinartiger Körper bei der Fäulnifs der Hefe theilt O. Hesse (J. pr. Chem. LXX, 34) Folgendes mit. Die von Müller als Fäulnifsproduct der Hefe beobachtete, dem Leucin nahe verwandte Substanz enthält nach O. Hesse 3 bis 4 pC. Schwefel (entsprechend etwa der Formel $C_{36}H_{39}N_3O_{12}S$); sie ist leichter löslich in Alkohol als Leucin und bildet gereinigt eine weifse schwammige, aus glänzenden Blättchen bestehende Masse. Hesse nennt sie vorläufig *Pseudoleucin*. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt dieser Körper fast unzersetzt. Er schmilzt bei 210° und liefert bei der Destillation in einem Strom von Kohlensäure neben flüchtigeren schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen eine dem Phloridzin ähnliche, wollige aus Nadeln bestehende Masse, welche Hesse *Leucinsäurenitril* nennt. Er findet dafür die Formel $C_{12}H_{11}NO_2$. Die Lösung dieser Substanz in verdünnter Natronlauge entwickelt Ammoniak. Die weiteren Zersetzungsproducte des Pseudoleucins bei der trocknen Destillation bestehen aufser Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Blausäure und einer braunen theerartigen übelriechenden Substanz, aus flüchtigen Basen, von welchen Hesse Methylamin, Dimethylamin, Butylamin und in reichlicherer Menge Amylamin durch Analyse der Platin- und Golddoppelsalze nachgewiesen zu haben glaubt. — (2) Vorläufige Mittheilung Limpricht's Ann. Ch. Pharm. CI, 295; J. pr. Chem. LXXI, 185; Chem. Centr. 1857, 369; Ann. ch. phys. [3] LII, 111. Ausführlich Ann. Ch. Pharm. CII, 221; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 118; Chem. Centr. 1857, 516; Ann. ch. phys. [3] LII, 501.

Leucin.

Die noch heifse Flüssigkeit wird dann mit Kalk übersättigt, der Gyps abfiltrirt und das auf etwa 12 Pfund abgedampfte Filtrat mit Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Aus der vom oxals. Kalk abfiltrirten und zur Krystallhaut verdampften Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten drusenartig gruppirte gelbliche Blättchen und Körnchen aus, welche aus Leucin mit mehr oder weniger Tyrosin bestehen. Durch Verdampfen der Mutterlauge gewinnt man noch mehr davon. Nach zweimaligem Umkrystallisiren löst man die Krystallmasse in so viel heifsem Wasser, dafs nach dem Erkalten nur Nadeln des schwer löslichen Tyrosins sich ausscheiden; die Leucinlösung wird dann mit Thierkohle entfärbt, verdampft und das ausgeschiedene Leucin nach dem Pressen aus heifsem Weingeist umkrystallisirt. Bei Verminderung der Säuremenge von obiger Verdünnung, wie auch bei Anwendung verdünnterer Säure, erhält man weniger Leucin; concentrirtere Säure beschleunigt die Leucinbildung nicht. Die Dauer des Kochens ist ohne wesentlichen Einflufs auf die Bildung des Leucins; während nach 3stündigem Kochen schon fast die ganze Menge des Leucins sich bildet, entsteht das Tyrosin erst später aus der Hornsubstanz. — Beim Erhitzen des trockenen Leucins im Oelbade oder über freiem Feuer tritt bei 170° Schmelzung ein; bei 180° destillirt ein gelbes ammoniakalisch riechendes, in der Kälte erstarrendes Liquidum; in der Retorte bleibt eine braune harzartige Masse. Die weingeistige Lösung des Destillats reagirt alkalisch und entwickelt mit Salzsäure Kohlensäure. Die eingetrocknete salzs. Lösung tritt an absoluten Alkohol in flachen Tafeln krystallisirbares salzs. Amylamin ab, während Salmiak ungelöst bleibt. Das aus dem salzs. Salz mit Kalilauge abgeschiedene Amylamin ist ölartig und siedet bei 97°; bei der Analyse des Platindoppelsalzes ergab dieses den entsprechenden Platingehalt. — Wasserfreie Schwefelsäure wird von Leucin rasch absorbirt, unter Bildung eines braunen zähen Liquidums, welches bei 100° Kohlensäure und schweflige

Leucin.

Säure entwickelt. Destillirt man alsdann mit Wasser, so geht neben Wasser eine bei 97° siedende, angenehm riechende, mit saurem schwefligs. Alkali krystallinisch erstarrende Flüssigkeit über, welche der Analyse zu Folge der Aldehyd der Valeriansäure, $C_{10}H_{10}O_2$, ist. — Behandelt man in Wasser vertheiltes Leucin mit Chlorgas, so bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure eine trübe Lösung, aus der sich eine rothgelbe, ölartige Flüssigkeit abscheidet, welche ein Gemenge von Valeronitril $C_{10}H_9N$ mit wechselnden Mengen von Chlorvaleronitril $C_{10}H_8ClN$ ist. Gleichzeitig entsteht etwas salzs. Leucin $2\,C_{12}H_{13}NO_4,\ HCl$, welches sich beim Verdampfen der sauren Lösung in Krystallblättchen abscheidet. Durch Einwirkung von Chlor auf trockenes Leucin entstehen dieselben Producte. Bei Behandlung von Leucin mit Jodäthyl entsteht kein Aethylleucin. — Das bei der Destillation in Kohlensäure und Amylamin zerfallende Leucin verhält sich analog der Anthranilsäure (Carbanilsäure) und läſst sich demnach als Amylcarbaminsäure betrachten :

$$\underset{\text{Leucin}}{C_{12}H_{13}NO_4} = \underset{\text{Amylcarbaminsäure}}{\left.\begin{matrix}N(C_{10}H_{11})(C_2O_2)H \\ H\end{matrix}\right\}O_2} = C_2O_4 + \underset{\text{Amylamin.}}{C_{10}H_{13}N}$$

$$\underset{\text{Anthranilsäure}}{C_{14}H_7NO_4} = \underset{\text{Carbanilsäure}}{\left.\begin{matrix}N(C_{12}H_5)(C_2O_2)H \\ H\end{matrix}\right\}O_2} = C_2O_4 + \underset{\text{Anilin.}}{C_{12}H_7N}$$

Wie Limpricht (1) nach Schwanert's Versuchen mittheilt, giebt Horn, direct in concentrirter Kalilauge gelöst und dann vorsichtig destillirt, neben Brenzölen und Ammoniak 4 bis 5 pC. Amylamin. — Alanin zerfällt bei der trockenen Destillation in Kohlensäure und Aethylamin; Glycocoll müſste unter diesen Umständen Methylamin liefern.

Hypoxanthin giebt mit Salpetersäure auf Platinblech behandelt eine gelbe Masse, welche mit Aetzkali vorsichtig

(1) In der S. 538 angef. Mittheilung.

verdampft an den Rändern violett wird; Harnsäure giebt bekanntlich mit Salpetersäure einen rothen, mit Kali intensiv violettblau werdenden Rückstand. Nach Scherer (1) lassen sich auch Leucin und Tyrosin in dieser Weise erkennen. Tyrosin liefert mit Salpetersäure auf dem Platinblech verdampft einen tief gelb gefärbten Rückstand, der mit Natronlauge rothgelb, beim Verdampfen damit schwarzbraun wird. Leucin bildet mit Salpetersäure einen farblosen Rückstand, der mit Natronlauge sich gelblich oder bräunlich färbt und bei vorsichtigem Verdampfen damit einen ölartigen, das Platinblech nicht benetzenden Tropfen bildet. Ein von Scherer Xanthoglobulin genannter, in pathologischen Lebern sowie in der Ochsenleber aufgefundener Körper steht in dem Verhalten gegen Salpetersäure und Kali dem Tyrosin nahe. Ein aus Eiweifs bestehender Niederschlag oder eine Eiweifs enthaltende Flüssigkeit schäumt stark beim Verdampfen mit Salpetersäure auf dem Platinblech, und der gelbe blasige Rückstand wird mit Natronlauge roth und entfärbt sich allmälig beim Verdampfen.

Tyrosin.

Nach C. Wicke (2) nimmt das Tyrosin 16,76 pC. salzs. Gas auf, unter Bildung der Verbindung $C_{18}H_{11}NO_6$, HCl, welche sich leicht in absolutem Weingeist löst, von Wasser aber in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Die Verbindung bildet sich auch in nadelförmigen Krystallen, beim Vermischen einer nicht zu verdünnten Lösung von Tyrosin in Salzsäure mit überschüssiger rauchender Salzsäure, oder auch beim Erkalten der warm gesättigten Lösung des Tyrosins in concentrirter Salzsäure. Eine Verbindung des salzs. Tyrosins mit Platinchlorid liefs sich nicht darstellen. — Erwärmt man überschüssiges Tyrosin mit Kalkmilch oder Barytwasser und verdampft das Filtrat rasch, so krystallisiren Verbindungen des Tyrosins mit Kalk oder Baryt,

(1) Aus den Verhandl. der Würzburger phys.-med. Gesellsch. in Chem. Centr. 1857, 718; J. pr. Chem. LXX, 406. — (2) Ann. Ch. Pharm. CI, 314; J. pr. Chem. LXXI, 187; Chem. Centr. 1857, 398.

Tyrosin. welche indessen nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Behandelt man Tyrosin, in Wasser vertheilt, mit salpetriger Säure, so bildet sich unter Gasentwickelung eine schwachgelbe Lösung, welche nach dem Neutralisiren mit kohlens. Baryt und Verdampfen an Weingeist einen rothgelben, krystallinischen (barythaltigen) Körper abgiebt. Mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erzeugt sich, neben Kohlensäure, eine geringe Menge eines krystallisirbaren Körpers; in Bromwasser löst sich das Tyrosin und die Lösung hinterläfst beim Verdunsten einen braunen krystallinischen Rückstand; mit Chlor entsteht unter denselben Umständen eine harzige nicht krystallisirbare Masse.

Kreatin. Städeler (1) empfiehlt zur Darstellung von Kreatin, das zerhackte, oder mit mäfsig grobem Glaspulver zerriebene Fleisch mit dem ein- bis anderthalbfachen Vol. Weingeist angerührt im Wasserbade gelinde zu erwärmen, auszupressen und nach dem Abdestilliren des Weingeists den Rückstand mit Bleiessig zu fällen. Nach der Entfernung des Blei's mit Schwefelwasserstoff und Verdunstung des Filtrats zum Syrup krystallisire das Kreatin beim Erkalten. Die krystallinische Masse befreit man durch Liegen auf angefeuchtetem Filtrirpapier oder auf einer Gypsplatte von der Mutterlauge und krystallisirt sie dann aus heifsem Wasser oder heifsem verdünntem Weingeist um. Städeler giebt an, auf diesem Wege leicht und reichlich Kreatin aus dem Muskel des Ochsen, des Hundes, der Taube, des

(1) J. pr. Chem. LXXII, 256; Chem. Centr. 1858, 111. Als Zersetzungsproduct des Kreatins hatte Dessaignes (vgl. Jahresber. f. 1854, 682; f. 1855, 731) eine als *Methyluramin* bezeichnete Base erhalten. Das Doppelsalz von *salzs. Methyluramin und Platinchlorid* krystallisirt nach Senarmont, wie Rammelsberg (in der S. 5 angef. Schrift, 215) mittheilt, rhomboëdrisch, mit den Flächen R . ∞P2; für R ist das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,7992, die Neigung der Flächen in den Endkanten = 108°5′. Dessaignes hatte dieses Doppelsalz als in Prismen krystallisirend beschrieben.

Dornhays (*Spinax Acanthias*) und der Pricke (*Petromyzon fluviatilis*) erhalten zu haben. Auch das Gehirn der Taube enthält viel Kreatin, weniger das Gehirn des Hundes, in letzterem neben Harnstoff. Das menschliche Gehirn enthält nach Müller (vgl. bei Thierchemie) ebenfalls Kreatin.

Kreatinin.

Das aus eingedampftem Harn durch Chlorzink abgeschiedene Kreatinin-Chlorzink liefert, nach einer der bekannten Methoden zersetzt, ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin. Ersteres bildet aber mit Chlorzink keine schwer lösliche Verbindung. V. Dessaignes (1), welcher die Bedingungen dieser Umwandlung untersucht hat, fand, dafs die mit reinem Kreatinin dargestellte Zinkverbindung in kleiner Menge zersetzt nur Kreatin, in etwas gröfserer Quantität aber, wie die Verbindung aus Harn, ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin liefert. Das Kreatinin kann also durch Wasseraufnahme in Kreatin übergehen (2). Kreatinin verwandelte sich mit Wasser oder besser mit Ammoniak in zur Lösung ungenügender Menge in Berührung nach 6 Monaten in Krystalle von Kreatin. Diese Umwandlung findet auch statt bei Gegenwart neutraler Salze; sie wird begünstigt durch Wärme. Zersetzt man reines salzs. Kreatinin mit Ammoniak, wie zur Darstellung der Base, und überläfst das Ganze 14 Tage sich selbst, so ist dem Kreatinin viel Kreatin beigemengt. Bei der Bereitung des Kreatins durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelammonium auf Kreatinin-Chlorzink erhält man gefärbte Mutterlaugen, die beim Verdampfen nur dünne gelbe Blätter von unreinem Kreatin geben, welches in dieser Gestalt nicht weiter zu reinigen ist. Verdünnt man diese Mutterlauge mit ammoniakhaltigem Wasser und erhitzt, so wird dieses Kreatinin in leicht zu reinigendes Kreatin verwandelt. — Es war hiernach wahrscheinlich, dafs ein Theil des im Harn als solches enthaltenen Kreatinins bei

(1) J. pharm. [3] XXXII, 41. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 927 f.

Kreatinin. der Verdampfung grofser Mengen des neutralisirten Harns in Kreatin übergehe und so der Ausscheidung durch Chlorzink entgehe. Dessaignes fällte, um zu erfahren, wie viel Kreatinin als Maximum aus Harn erhalten werden könne, 200 CC. Morgenharn von jungen Leuten mit Kalk und Chlorcalcium, und verdampfte das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat im Vacuum zum dicken Syrup. Nach dem Abfiltriren der Harnsäure und der Salze wurde mit Ammoniak neutralisirt und Chlorzink zugefügt. Das erhaltene lufttrockene rohe Chlorzink-Kreatinin wog 0,655 Grm., entsprechend 327 Grm. auf 100 Liter Harn. Im Mittel wurden bei mehreren Darstellungen nach dem unveränderten Liebig'schen Verfahren im Jahr 1856 nur 143 Grm. der Zinkverbindung auf 100 Liter Harn erhalten; später wurden dagegen von der nämlichen Menge Harn durch Verdampfen des Harns auf freiem Feuer, nachdem derselbe mit Kalk und Chlorcalcium gefällt, dann angesäuert war, 266 Grm. gewonnen. Dessaignes vermuthet, dafs die Flüssigkeit der Muskeln, wie der Harn, nur Kreatinin enthalte, welches durch lange Einwirkung der Wärme in der neutralen Flüssigkeit zum grofsen Theil in krystallisirendes Kreatin übergehe. Der sauer reagirende Kälberharn enthält bekanntlich viel Kreatinin. Um zu erfahren, ob diese Base auch Bestandtheil des alkalisch reagirenden Kuhharns sei, verdampfte Dessaignes 10 Liter des mit Salzsäure stark angesäuerten Harns und versetzte den Rückstand, nach Entfernung der Hippursäure, mit Chlorzink. Die Ausbeute betrug 10 Grm. der rohen Verbindung. Da aber Kreatin bei längerem Erhitzen in einer sauren Flüssigkeit in Kreatinin übergeht, so ist dieser Versuch nicht beweisend für die Anwesenheit des einen oder des anderen dieser Körper im Kuhharn. — Erhitzt man Kreatin mit Chlorzink in selbst wenig concentrirter Lösung zum Sieden, so fällt weifses Kreatinin-Chlorzink nieder. Dessaignes hat gefunden, dafs auch das salzs. Kreatinin sich mit Chlorzink verbindet. Durch Verdampfen einer

Auflösung des Kreatinin-Chlorzinks in Salzsäure zum Syrup erhält man diese Verbindung in sauer schmeckenden, sehr leicht löslichen, ansehnlichen Krystallen. Nach der Chlorbestimmung ist die Formel = $C_8H_7N_3O_2$, HCl + ZnCl.

Harnstoff. Ueber die angebliche Bildung des Harnstoffs durch Oxydation von Proteïnsubstanzen vgl. S. 537.

Verdampft man, nach V. Dessaignes (1), gröfsere Mengen von Harn in der Siedehitze bis zum Syrup, so erhält man beim Erkalten braune krystallinische Blätter der von Fourcroy und Vauquelin (als Harnstoff) beschriebenen zerfliefslichen Verbindung von Harnstoff mit Salmiak, $C_2N_2H_4O_2$ + NH_4Cl. Man läfst sie auf einem Trichter einige Zeit an der Luft abtropfen und krystallisirt sie mehrmals um, wo sie bald $^1/_2$ Millimeter dicke quadratische Tafeln, bald lange, dem reinen Harnstoff sehr ähnliche Nadeln bildet. Aus einer Auflösung gleicher Aequivalente von Salmiak und Harnstoff krystallisirt zuerst Salmiak und nach Entfernung desselben die obige Verbindung. Aus einer Auflösung von 2 Aeq. Harnstoff und 1 Aeq. Salmiak krystallisirt sie sogleich. Sie kann bei Gegenwart von überschüssigem Harnstoff wiederholt umkrystallisirt werden, wird aber von reinem Wasser theilweise zersetzt. Erhitzt man sie mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge von Wasser, so scheidet sich Salmiak als krystallinisches Pulver aus, und die Mutterlauge liefert die ursprüngliche, von Neuem durch Wasser zersetzbare Verbindung, bis endlich nur Harnstoff bleibt. Das zweckmäfsigste Verfahren, diese Verbindung von Harnstoff mit Salmiak darzustellen, besteht in der Verdampfung von stark mit Salzsäure angesäuertem Harn. Beim Erhitzen der trockenen Verbindung entsteht Cyanursäure. — Harnstoff und Benzoësäure, in Wasser gelöst, verbinden sich nicht. Fügt man aber zu einer concentrirten Lösung der letzteren in absolutem Alkohol nach und nach Harnstoff unter Er-

(1) J. pharm. [3] XXXII, 37.

Harnstoff. wärmung und jedesmaligem Erkalten, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo statt der Benzoësäure ein Haufwerk blätteriger Krystalle anschiefst, welche nach der Formel $C_{14}H_6O_4$ + 2 $C_2N_2H_4O_2$ zusammengesetzt sind. Auch diese Verbindung ist durch Wasser zersetzbar. — Eine Verbindung von Harnstoff mit Hippursäure ist auf diesem Wege nicht darzustellen, aber die Hippursäure löst sich leicht in schmelzendem Harnstoff, und das in heifsem absolutem Alkohol aufgelöste Gemenge lieferte blätterige Krystalle einer Verbindung, deren wässerige Lösung nach 12 Stunden in herauskrystallisirende Hippursäure und in gelöst bleibenden Harnstoff zerfällt. — Saurer äpfels. Harnstoff krystallisirt, nach Dessaignes, sehr schön, die neutrale Verbindung aber nicht.

C. Neubauer und G. Kerner (1) haben ebenfalls einige Harnstoffverbindungen dargestellt. — *Harnstoff-Chlorcadmium*, $C_2H_4N_2O_2$, 2 CdCl, bildet sich beim Verdunsten wässeriger Lösungen von Harnstoff und Chlorcadmium über Schwefelsäure in grofsen Nadeldrusen; beim Vermischen von Auflösungen beider Körper in absolutem Alkokol fällt es als weifses Krystallmehl wieder. Es ist sehr leicht in Wasser löslich. *Harnstoff-Chlorzink*, $C_2H_4N_2O_2$, ZnCl, entsteht beim Verdunsten alkoholischer Lösungen von Harnstoff und Chlorzink über Schwefelsäure in zerfliefslichen glashellen, harten Krystalldrusen, welche sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren lassen. — *Harnstoff-Chlorkupfer*, $C_2H_4N_2O_2$, CuCl, erhält man schwieriger beim Stehen einer syrupdicken Mischung von Harnstoff und Chlorkupfer in blauen Krystalldrusen, welche durch Wasser zersetzt werden. Neubauer und Kerner bestätigen die Beobachtung von Natanson (2), dafs sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureäther bei 180°, so wie von Chlorkohlenoxyd auf Ammoniak Harnstoff bildet.

(1) Ann. Ch. Pharm. CI, 337; J. pr. Chem. LXXI, 188; Chem. Centr 1857, 382. — (2) Jahresber. f. 1856, 695.

Harnstoff.

W. Heintz (1) veröffentlichte Betrachtungen über die Constitution des Harnstoffs. Er spricht sich zu Gunsten der Ansicht aus, dafs der Harnstoff das Amid der Kohlensäure, und zwar mit der Formel $N\begin{cases}C_2O_2\\NH_4\end{cases}$ sei, und zeigt an einer gröfseren Zahl untersuchter Harnstoffverbindungen, wie deren Formeln mit Hülfe obigen Ausdrucks sich einfacher gestalten und wie sich die verschiedenen Metamorphosen des Harnstoffs danach erklären. Auch für die Amide anderer mehrbasischer Säuren, als der Kohlensäure, versuchte Heintz die Construction analoger Formeln.

Thierchemie. Gehalt von Thierkörpern an Wasser u. festen Stoffen.

N. Bauer (2) und Bezold (3) haben auf Scherer's Veranlassung Untersuchungen über den Gehalt von Wasser, organischer und unorganischer Substanz im ganzen Organismus verschiedener Thierklassen angestellt. Bezüglich der Resultate verweisen wir auf die Abhandlungen.

Zur Kenntnifs des Fötuslebens.

Schlofsberger (4) hat eine Fortsetzung der im Jahresber. f. 1855, 743 besprochenen Untersuchungen über Embryonen von Kühen von verschiedenem Alter geliefert. Mit Uebergehung der analytischen Bestimmungen des Wasser- und Fettgehalts einzelner Fötustheile, heben wir nur das Resultat hervor, zu welchem auch die früheren Versuche führten, dafs das Blut das wasserärmste Fötusgewebe ist. Organe, welche am frühesten in wirkliche Function treten und sehr blutreich sind (wie Leber, Milz, Thymus) sind an festen Bestandtheilen am reichsten; Lungen

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. X, 1; J. pr. Chem. LXXII, 129. — (2) Verhandl. d. Würzb. phys.-med. Gesellsch. VII, 266; J. pr. Chem. LXX, 411; Chem. Centr. 1857, 703. — (3) Zeitschr. f. wissensch. Zoologie VIII, 487; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCVII, 273. — (4) Ann. Ch. Pharm. CIII, 193; Chem. Centr. 1857, 916; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCVII, 14.

und Gehirn sind sehr wasserreich, das verlängerte Mark wasserärmer als das Gehirn. Die stets alkalisch reagirende Eihautflüssigkeit enthält Zucker (wahrscheinlich Traubenzucker, Amniosflüssigkeit 0,092 pC., Allantoisflüssigkeit 0,454 pC.). Die Amniosflüssigkeit enthält auch Harnstoff.

Blut. L. Meyer (1) hat Untersuchungen über die Gase des Blutes ausgeführt, welche zunächst zum Zwecke hatten, die Quantitäten des im arteriellen Blute enthaltenen Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlensäuregases zu bestimmen, und zu entscheiden, ob und in wie weit die Aufnahme und Ausgabe dieser Gase dem Henry-Dalton'schen Absorptionsgesetze folgt. Die Gewinnung der Gase aus dem Blut geschah nach der von Bunsen (2) angegebenen Methode des Auskochens im leeren Raume; zur Verhinderung des zu starken Schäumens und des Gerinnens des Blutes wurde dieses mit dem 10- bis 20fachen Vol. luftfreien destillirten Wassers versetzt und bei möglichst wenig erhöhter Temperatur unter Abkühlen der luftleeren Vorlage ausgekocht; nach dem Austreiben der freien Gase wurde die gebundene Kohlensäure durch eingebrachte krystallinische Weinsäure abgeschieden und durch eine zweite Auskochung in derselben Weise gewonnen. Das Volum des in 100 Vol. Blut enthaltenen Gases und die Zusammensetzung desselben (die Volumangaben gelten für 0° und 760mm Druck) ergab sich in Meyer's Versuchen :

Art des Blutes	freies Gas	O	N	freie CO_2	gebundene CO_2	gesammte CO_2	gesammtes Gas
Art. carotis Hund *B*	—	—	—	—	23,75	—	—
" " " *A*	20,88	12,43	2,83	5,62	28,61	34,23	49,49
" " " *B*	—	(3,79)	(2,94)	—	—	(27,10)	(33,84)
" " " *B*	28,24	18,42	4,55	5,28	20,97	26,25	49,21
" " " *A*	25,50	14,29	5,04	6,17	28,58	34,75	54,08
Mit Luft geschütteltes	17,04	11,55	4,40	1,09	18,12	19,21	35,16
defibrinirtes Kalbsblut	—	(5,81)	(4,12)	—	—	(21,56)	(31,49)

A älterer, B jüngerer Hund. — Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Versuche, wo gleich im Anfang, vor allem Auskochen, Weinsäure dem Blute zugesetzt wurde.

(1) Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rat. Med., neue Folge, VIII, 256;

Meyer stellte ferner mit einem vereinfachten Absorptionsapparat Absorptionsversuche an mit defibrinirtem Blute, welches durch Auskochen im luftverdünnten Raume bei etwa 30° von freiem Gas befreit worden war. Es ergab sich, dafs bei dem Kohlensäure-, Sauerstoff- und Stickstoffgas die absorbirte Gasmenge sich mit dem Druck, unter welchem die Absorption stattfindet, ändert. Bei dem Stickstoff scheint die ganze absorbirte Menge desselben dem Druck proportional zu sein, doch ist seine Absorbirbarkeit im Blut so gering (nur 3 bis 4 pC. vom Vol. des letzteren betragend), dafs der Absorptionscoëfficient sich nicht mit Sicherheit ermitteln liefs. Bei dem Sauerstoff- und bei dem Kohlensäuregas sind wohl die Aenderungen der Absorbirbarkeit, nicht aber die Gesammtmengen des absorbirten Gases dem Druck proportional, indem diese Gesammtmengen sich aus zwei Theilen zusammensetzen, einem vom Druck unabhängigen (dessen Aufnahme durch chemische Wirkungen von Blutbestandtheilen vermittelt wird) und einem dem Henry-Dalton'schen Gesetze folgenden. Das von dem Blutvolumen h bei dem Drucke P und der Temperatur t aufgenommene Gasvolum, gemessen bei der Einheit des Drucks und der Temperatur 0°, ist $A = k\ h + \alpha\ h\ P$, wo α den Absorptionscoëfficienten und k eine andere, gleichfalls vom Drucke unabhängige Constante bezeichnet. Für Kohlensäure ergab sich bei 12° $\alpha = 1{,}15$ (Bunsen hatte α für reines Wasser von 12° = 1,10 bestimmt), für Sauerstoff bei 18° α als Maximum = 0,04; k wurde für Sauerstoff bei ganz frischem defibrinirtem Kalbsblut = 0,17 (in anderen Versuchen nur = 0,09) gefunden. — Da bei dem Sauerstoff k weit gröfser ist als α, ist auch die Aufnahme des Sauerstoffs ins Blut im Wesentlichen unabhängig vom Drucke des freien Gases und davon, ob das Blut mit reinem Sauer-

im Ausz. Pogg. Ann. CII, 299; Chem. Centr. 1857, 578; Phil. Mag. [4] XIV, 263; Ann. ch. phys. [3] LIII, 235. — (2) Gasometrische Methoden (Braunschweig 1857), 17.

Blut. stoff oder mit solchem, dem andere Gase beigemischt sind, in Berührung ist; die aufgenommene Quantität variirt dagegen mit anderen Umständen, z. B. dem Gehalt des Bluts an festen Bestandtheilen, und scheint auch zu variiren mit der Zeit, welche das aus der Ader gelassene Blut mit der Luft in Berührung blieb, ehe ihm seine freien Gase entzogen wurden. Die Verbindung, welche Sauerstoff (der absorbirte Theil *k*) mit Blutbestandtheilen eingeht, ist jedenfalls eine sehr lockere, da sie bei ganz aufgehobenem Druck zerfällt und im leeren Raume der ganze Sauerstoffgehalt austritt. Wird die alkalische Reaction des Blutes in eine saure verwandelt, so geht die lockere Verbindung in eine stabile über, und der gröfste Theil des Sauerstoffs kann dann durch Aufhebung des Drucks nicht mehr abgeschieden werden; zugleich ändert das Blut seine Farbe; die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs findet also nicht in dem Blute selbst, sondern wesentlich erst in den meistens sauer reagirenden Geweben, namentlich den Muskeln statt. — Das Verhalten des Blutes gegen Kohlensäure ist von dem gegen Sauerstoff wesentlich darin verschieden, dafs aus einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure eine weit gröfsere Menge dieses Gases unabhängig vom Druck aufgenommen wird, als in dem mit der Lungenluft in Berührung gewesenen Blute sich findet. Defibrinirtes Kalbsblut, das an chemisch gebundener, nur durch Säuren auszutreibender Kohlensäure 33,8 Volumprocente (bei 0^0 und 760^{mm} gemessen) enthielt, nahm bei 12^0 aus einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure aufser der eigentlich absorbirten Menge noch 63,0 Volumprocente auf. Meyer erörtert, dafs eine solche Kohlensäuremenge im arteriellen Blute bei weitem nicht vorhanden ist und auch im venösen Blute nicht vorkommen kann; dafs in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure wohl zweifach-kohlens. Salze der Alkalien gebildet werden (zum Theil aus den 1fach- oder $1^1/_2$fach-kohlens., zum Theil aus den phosphors. Alkalien des Blutes), welche letzteren (zweifach-kohlens. Salze) indessen nicht, oder nur

in sehr geringer Menge, als in dem circulirenden Blute präformirt anzunehmen sind, da die aus dem Blut ohne Säurezusatz im luftleeren Raume entweichende Kohlensäuremenge sehr gut derjenigen entspricht, welche bei der Temperatur und dem Kohlensäuredruck der Lungenluft im eigentlichen Sinne absorbirt werden mufs, und da aufserdem das Blut, nach der rasch erfolgenden Ausscheidung dieses Theils, auch bei längerem weiterem Kochen keine mefsbare Menge Kohlensäure mehr abgiebt, während zweifach-kohlens. Natron bei dem Kochen bald zu $1^1/_2$ fach-, dann mehr und mehr zu 1 fach-kohlens. Salz wird. Die Abwesenheit von zweifach-kohlens. Alkali im Blut findet Meyer selbst um so auffallender, als nach seinen Versuchen (vgl. auch S. 86) eine verdünnte Lösung von einfach-kohlens. Natron auch aus einer nur wenig (doch über 1 pC.) Kohlensäure enthaltenden Wasserstoff-Atmosphäre aufser der eigentlich absorbirten Kohlensäure (1) noch so viel von letzterer aufnimmt, als zur Bildung von zweifach-kohlens. Salz erforderlich ist. Er folgert, dafs, wenn einmal im Blute zweifach-kohlens. Salz gebildet wäre, es an der Lungenluft keine Zersetzung erleiden würde, und dafs diesem Salze mit Unrecht eine für die Respiration wesentliche Function zugeschrieben worden ist. — Als Resultat seiner Untersuchungen betrachtet er, dafs der Austausch der Kohlensäure höchst wahrscheinlich als ein reines Absorptionsphänomen anzusehen ist, während bei der Sauerstoffaufnahme chemische Kräfte thätig sind.

Bezüglich der zuckerbildenden Function der Leber und des Zuckergehalts des Bluts sind wie früher (2) so auch im Jahr 1857 von verschiedenen Chemikern, Physiologen und Thierärzten widersprechende Angaben gemacht worden, von welchen wir nur das Wesentliche in diesem Berichte

(1) Den Absorptionscoëfficienten der Kohlensäure für solche Flüssigkeit fand Meyer von dem für reines Wasser gefundenen nur wenig verschieden. — (2) Jahresber. f. 1855, 784; f. 1856, 705.

Blut. berühren können. Lehmann (1) hat über die Verhandlungen hierüber eine eingehendere Zusammenstellung geliefert. Cl. Bernard (2) giebt jetzt an, das Glycogen, die dem Zucker vorangehende Substanz, aus der Leber isolirt zu haben. Er bringt zu diesem Zweck die frische, noch warm zerschnittene Leber in kochendes Wasser, prefst nach einstündigem Kochen aus und vermischt das opalisirende Filtrat mit 4 bis 5 Vol. Alkohol. Das sich flockig abscheidende, noch unreine Glycogen wird wiederholt mit Alkohol gewaschen, zur Entfernung von Zucker und stickstoffhaltigen Materien 1/4 bis 1/2 Stunde lang mit concentrirter Kalilauge gekocht, sodann aus der mit etwas Wasser verdünnten Lösung mit Alkohol niedergeschlagen und diese Fällung wiederholt, nach der Wiederauflösung in Wasser und Sättigen des anhängenden kohlens. Kali's mit Essigsäure (3). Das so bereitete Glycogen ist stärkmehlartig, geruch- und geschmacklos, mit Wasser nur eine unvollkommene Lösung bildend und mit Jod sich dunkel violett oder auch hell braunroth färbend. Es ist stickstofffrei, reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung nicht, geht mit Hefe nicht in alkoholische Gährung über, ist unlöslich in Alkohol und fällbar aus wässeriger Lösung durch basisch-essigs. Bleioxyd und Thierkohle. Wie Stärkmehl oder Dextrin verwandelt sich das Glycogen durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, durch Diastase, Pankreassubstanz

(1) Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCVII, 8. — (2) Compt. rend. XLIV, 578; J. pharm. [3] XXXI, 344. — (3) Nach einer späteren Angabe (Compt. rend. XLIV, 1325; Instit. 1857, 240) empfiehlt Bernard, das erkaltete und filtrirte Decoct des Lebergewebes mit Eisessig zu versetzen, wodurch das Glycogen sogleich gefällt werde, während die eiweifsartigen Körper in Lösung blieben. Die Abkochung einer krankhaften Leber gebe in der Regel mit Eisessig keinen Niederschlag. Versetze man das Decoct einer Leber, welches durch Eisessig reichlich gefällt werde, mit etwas Speichel, so scheide sich nach kurzer Zeit auf Zusatz von Essigsäure kein Glycogen mehr aus, in Folge der Umwandlung desselben in Zucker.

oder Pankreassaft, Speichel, Blut u. a. in Zucker, indem seine Auflösung nach und nach klar wird und die Fähigkeit verliert, mit Jod sich zu färben. Der gebildete Zucker reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung und geht mit Hefe in alkoholische Gährung über. Durch Rösten oder durch begrenzte Einwirkung von Fermenten und Mineralsäuren wird das Glycogen in einen dextrinähnlichen Körper verwandelt, welcher unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser ist, mit Jod sich nicht färbt, Kupferoxyd nicht reducirt, nicht gährt und die Polarisationsebene nach rechts lenkt. — Auch V. Hensen (1) hat (1856) die Beobachtung gemacht, dafs in ausgewaschener (zuckerfreier) Leber durch Einwirkung von Speichel- und Pankreas-Ferment oder Pfortaderblut Zucker entstehe. Er isolirte ebenfalls die zuckerbildende Substanz, und zwar durch Fällung der Leberabkochung mit Alkohol, Auflösen in Wasser, Zusatz von Essigsäure und Behandeln des Niederschlags mit Aether zur Entziehung von Fett. Hensen giebt an, die Leber enthalte neben dem löslichen (und durch basisch-essigs. Bleioxyd nicht fällbaren) Glycogen noch ein anderes, in Wasser unlösliches. — Eug. Pelouze (2) hat das nach Bernard dargestellte Glycogen analysirt. Er giebt dafür die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ und findet, dafs es mit rauchender Salpetersäure Xyloïdin, mit verdünnterer aber Oxalsäure bildet. Der von Sanson (3) aus anderen Organen angeblich erhaltene und für identisch mit dem Glycogen der Leber oder mit Dextrin erklärte Stoff ist nach Pelouze ein veränderter eiweifsartiger Körper. — Figuier (4) beharrt bei seinem Widerspruch gegen die zuckerbildende Function der Leber, und sucht darzuthun, dafs die Angabe von Bernard, wo-

(1) Verhandl. der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg VII, 219; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 580; Arch. ph. nat. XXXV, 140. — (2) Compt. rend. XLIV, 1321; Instit. 1857, 239; J. pr. Chem. LXXIII, 249. — (3) Compt. rend. XLIV, 1323; XLV, 140 u. 348; Instit. 1857, 240, 255 u. 316. — (4) Compt. rend. XLIV, 1213; Instit. 1857, 198.

Blut. nach sich in der mit Wasser ausgewaschenen Leber, also nach dem Tode des Thieres, noch Zucker erzeuge, unrichtig sei. Er behauptet weiter (1), dafs das Blut fleischfressender Thiere, und zwar das der Pfortader, der Jugular- und Femoralvene, eine wirkliche Zuckerart enthalte, welche indessen erst nach Behandlung mit Säuren gährungsfähig werde. Im Organismus erleide diese Zuckerart die nämliche Veränderung; in dem Chylus fleischfressender Thiere, in dem Vogelei und (was indessen widerlegt ist) in dem Harn säugender Frauen sei auch direct gährungsfähiger Zucker gefunden worden. Die in der Leber vorhandene Zuckerart stamme aus dem Verdauungsapparat und sei nicht durch Drüsenfunction erzeugt. Er unterscheidet als Modificationen: eine Zuckerart des Verdauungsapparats (nicht gährungsfähig, aber Kupferoxyd reducirend), eine Zuckerart der Pfortader (Kupferoxyd reducirend, aber erst nach Behandlung mit Säuren gährungsfähig), und eine Zuckerart der Leber und des Chylus (Kupferoxyd reducirend und direct gährungsfähig). Der Versuch Figuier's, die Bildung von Zucker aus eiweifsartigen Körpern unter Anwendung einer unerwiesenen Proteïnformel zu erklären oder wahrscheinlich zu machen, zeigt zur Genüge, dafs sein Widerspruch auf sehr unzulängliche chemische Hülfsmittel sich stützt. — H. Bonnet (2) bestreitet, wie Bernard, die Anwesenheit von Zucker in dem Blute fleischfressender Thiere; nur bei stärkmehlhaltiger Nahrung finde sich, und zwar erst nach beendigter Verdauung, Zucker im Blute. Er findet ferner, wie Bernard und Hensen, dafs sich in der Leber, auch nach dem Tode des Thieres, Zucker bilde, und dafs dieselbe ein leicht isolirbares Glycogen enthalte, welches in seinen Eigenschaften dem Stärkmehl näher stehe, als dem Dextrin.

(1) Compt. rend. XLV, 182; Instit. 1857, 254. — (2) Compt. rend. XLV, 139 u. 573.

Nach einer Angabe von Coze (1) verhält sich die Menge des Zuckers im arteriellen Blute zu der in der Leber wie 1 : 11; je langsamer indessen der Tod erfolge, um so geringer sei der Zuckergehalt der Leber. Bei Anwendung von Morphin nehme die Menge von Zucker in der Leber wie im arteriellen Blute zu; Brechweinstein sei dagegen ohne Einflufs auf die Zuckermenge in der Leber, bedinge aber eine Zunahme desselben in dem arteriellen Blute. Der Brechweinstein vermindere die Verbrennung des Zuckers in der Lunge, was in Beziehung stehe mit der Wirkung dieses Arzneimittels bei Pneumonieen.

E. Witting (2) untersuchte das Blut einer an Gelenkrheumatismus Leidenden.

Nach einer Angabe von F. Hoppe (3) wird die hellere kirschrothe Färbung, welche das Blut durch Kohlenoxydgas annimmt, weder durch Sauerstoff noch durch Kohlensäure und nur langsam durch Erhitzen auf 100°, durch Alkalien oder durch Fäulnifs verändert. Er nimmt an, der Blutfarbstoff verliere durch die Einwirkung des Gases seine Fähigkeit, der Träger von chemisch lose gebundenem Sauerstoff zu sein.

E. Brücke (4) begründet durch eine Reihe von Versuchen die Ansicht, dafs die Gerinnung des Bluts weder wesentlich abhängig sei von einer Temperaturveränderung, noch von dem Zutritt der Luft; sie werde durch einen specifischen Einflufs todter Gefäfswände bedingt. Er sucht weiter nachzuweisen, dafs keine besondere, als flüssiger Faserstoff zu unterscheidende Eiweifssubstanz im Blute gelöst sei und dafs die als »geronnenes Fibrin« bezeichnete Substanz bei der Gerinnung des Bluts durch Zersetzung eines Theils des gewöhnlichen Natronalbuminats (durch Basen bindende Säure) entstehe.

(1) Compt. rend. XLV, 345. — (2) Arch. Pharm. [2] XC, 155. — (3) Aus Virchow's Arch. f. path. Anat. XI, 288 in Chem. Centr. 1857, 577. — (4) Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCV, 285.

Blut.

J. Schlofsberger (1) ermittelte für die Zusammensetzung von Sepien- und Octopus-Blut folgende Zahlen:

	Gesammtblut:			Asche in 100 Th. des bei 120° getrockn. Bluts:	
	Sepie	Octopus		Sepie	Octopus
Wasser	80,00	87,4	Lösliche Salze	15,51	15,40
Organ. Stoffe	16,44	10,4	Unlösliche Salze	2,30	2,26
Mineralstoffe	3,56	2,2		17,81	17,66
	100,00	100,0			

In der Asche waren nur Spuren von phosphors. Alkalien, sowie von Kaliverbindungen überhaupt nachweisbar. Sie enthielt im löslichen Theil nur Kochsalz mit wenig schwefels. Salzen, im unlöslichen Theil aufser etwas Kupfer phosphors. Kalk und -Magnesia und nur eine Spur Eisen.

Lymphe.

J. Scherer (2) fand in 1000 Th. menschlicher Lymphe 42,40 feste Bestandtheile. Diese enthielten 0,37 Fibrin nebst Lymphkörperchen, 34,72 Albumin und Extractivstoffe und 7,31 anorganische Stoffe (Chlorkalium, phosphors. und schwefels. Kali und Natron, wenig phosphors. Erden und Eisen).

Fleischflüssigkeit.

A. Strecker (3) hat in der Fleischflüssigkeit eine weitere, *Sarkin* genannte Base aufgefunden. Man erhält sie aus der bei der Darstellung des Kreatins abfallenden heifsen und verdünnten Mutterlauge durch Ausfällung mit essigs. Kupferoxyd (besser salpeters. Silberoxyd). Der entstehende Niederschlag, welcher neben fremden Stoffen eine Verbindung von Sarkin mit dem angewendeten Metalloxyd oder Metallsalz enthält, wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit kochendem Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat verdampft und das sich ausscheidende gefärbte Sarkin durch

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 86; N. Jahrb. pr. Pharm. VII, 353; J. pr. Chem. LXXI, 255; Chem. Centr. 1857, 470. — (2) Verhandl. d. Würzb. phys.-med. Gesellsch. VII, 268; J. pr. Chem. LXX, 413; Chem. Centr. 1857, 718; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCV, 149. — (3) Ann. Ch. Pharm. CII, 204; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 116; Chem. Centr. 1857, 485; Ann. ch. phys. [3] LII, 388; Chem. Soc. Qu. J. X, 121; Cimento VI, 286.

Fleischflüssigkeit.

Auflösen in heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Bleioxydhydrat, Ausfällen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen rein erhalten. Es scheidet sich aus der wässerigen Lösung als weifses, undeutlich krystallinisches Pulver aus, schmilzt noch nicht bei 150^0 und liefert bei stärkerem Erhitzen neben Blausäure ein weifses Sublimat (Cyanursäure?). Es löst sich in 300 Th. kaltem, in 78 Th. kochendem Wasser und in 900 Th. kochendem Alkohol. Die Lösungen bläuen rothes Lackmus nicht. In Salzsäure, Kali, Ammoniak und in Barytwasser löst sich das Sarkin leichter als in Wasser, zum Theil sehr reichlich. Auch in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure ist es ohne Färbung und Gasentwicklung leicht löslich. Nach der Analyse hat das Sarkin die Formel $C_{10}H_4N_4O_2$. Mit Säuren bildet es bestimmte krystallisirbare Salze. Aus kochender concentrirter Salzsäure krystallisiren farblose perlmutterglänzende Tafeln des Salzes $C_{10}H_4N_4O_2$, HCl + 2 HO. Das Platindoppelsalz, $C_{10}H_4N_4O_2$, HCl, $PtCl_2$, ist ein krystallinischer gelber Niederschlag. Das salpeters. Salz bildet wasserhelle, dem essigs. Natron ähnliche Krystalle, welche an der Luft undurchsichtig, durch Wasser unter Zersetzung milchweifs werden. Aus der Lösung des Sarkins in concentrirter Schwefelsäure fällt Alkohol farblose, ebenfalls durch Wasser zersetzbare Krystallnadeln des schwefels. Salzes. Auch mit den Oxyden schwerer Metalle und mit Kali und Baryt bildet das Sarkin Verbindungen. Aus der Lösung in Kalilauge wird es durch Kohlensäure zum gröfsten Theil wieder ausgefällt. Aus seiner Lösung in kochendem Barytwasser fällt auf Zusatz einer kalt gesättigten Lösung von Barythydrat die Verbindung $C_{10}H_4N_4O_2$, 2 BaO + 2 HO in farblosen Krystallen nieder. Die Verbindungen des Sarkins mit Zinkoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd sind flockige, in Wasser unlösliche Niederschläge. Mit salpeters. Silberoxyd bildet die Base einen weifsen flockigen, in kalter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, der aus heifser Salpetersäure in Krystallschuppen von der For-

Fleischflüssigkeit.

mel $C_{10}H_4N_4O_2 + AgO, NO_5$, anschiefst. Eine ammoniakalische Lösung von salpeters. Silberoxyd oder von Chlorsilber giebt mit Sarkinlösung einen gallertartigen, beim Trocknen stark zusammenschrumpfenden, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag, $C_{10}H_4N_4O_2 + 2 AgO$. — Diese Niederschläge können zur quantitativen Bestimmung und zur Reindarstellung des Sarkins dienen. Ochsenfleisch enthält wenigstens in 1000 Th. 0,22 Th. desselben; auch im Pferdefleisch ist es enthalten. Das Sarkin steht in seinen Eigenschaften dem in der Zusammensetzung nur um NH differirenden Guanin, $C_{10}H_5N_5O_2$, nahe; es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Hypoxanthin, welches aber in 1090 Th. kaltem und 180 Th. kochendem Wasser und in Salpetersäure nur unter Zersetzung löslich, in Salzsäure fast unlöslich ist. Wie Hypoxanthin, Guanin und Xanthin liefert das Sarkin beim Verdampfen mit überschüssiger Salpetersäure und stärkerem Erhitzen einen gelben, mit Kali roth werdenden Rückstand. Durch Vermischen von harns. Kali mit salzs. Sarkin erhält man einen Niederschlag von harns. Sarkin ($C_{10}H_4N_4O_2 + C_{10}H_4N_4O_6$), welches sich indessen von dem damit gleich zusammengesetzten Xanthin, $C_{10}H_4N_4O_4$, dadurch unterscheidet, dafs die Lösung des letzteren in Salpetersäure mit Silberlösung nicht gefällt wird, während die des harns. Sarkins einen starken weifsen, beim Kochen nur schwer löslichen Niederschlag giebt. Strecker erwähnt noch, dafs im Menschenharn ein Körper enthalten sei, welcher sich gegen Salpetersäure und salpeters. Silberoxyd wie das Sarkin verhalte.

Ch. L. Bloxam (1) erhielt bei einem Versuche, aus 30 Pfund Ochsenfleisch Fleischmilchsäure darzustellen, keine Spur derselben, wohl aber eine krystallisirbare stickstoffhaltige Säure von nicht genauer ermittelter Zusammensetzung. Er fand ferner eine krystallisirbare, stickstoffreiche, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Base, deren

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 158; J. pr. Chem. LXXIII, 60.

mit nicht ganz reiner Substanz ausgeführte Analyse der Formel $C_{13}H_{11}N_3O_5$ entsprechende Zahlen gab, und einen leicht schmelzbaren, krystallinischen, stickstoffhaltigen Körper, welcher unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und mit kochender Salpetersäure eine krystallinische Verbindung giebt. Von flüchtigen Säuren weist er in der Fleischflüssigkeit mit Bestimmtheit Buttersäure nach. Die Ausbeute von Kreatin betrug 197 Grm. von 30 Pfund Fleisch.

Speichel.

G. Städeler (1) hat gefunden, dafs Salicin mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser und frischem Speichel einige Stunden bei 38 bis 40° digerirt, wie durch Emulsin in Saligenin und Zucker zersetzt werde. Er empfiehlt, zur Darstellung des Saligenins statt des Emulsins Speichel anzuwenden. Diastase, in Form eines kalt bereiteten Auszugs von gekeimter Gerste angewendet, bildet mit Salicin kein Saligenin. Von dem Ferment des Pankreassecrets, das auf Stärkmehl und Amygdalin wie Speichel einwirkt, hält es Städeler für wahrscheinlich, dafs es auch das Salicin zersetze; er glaubt, dafs das Salicin — bei dessen Genufs sich im Harn Saligenin findet — nicht in den Organen, sondern schon im Magen und Dünndarm zersetzt werde.

Milch.

Piazza (2) hat chemisch-mikroscopische Untersuchungen über die Milch angestellt, aus welchen er schliefst, dafs die in ihr enthaltenen Fettkügelchen nicht von einer besonderen, aus Proteïnsubstanz bestehenden Haut eingeschlossen sind.

A. Heynsius (3) hat analytische Untersuchungen angestellt über das Verhältnifs der Bestandtheile der Milch von Kühen zu Anfang und zu Ende des Melkens, und von Frauen vor und nach dem Anlegen des Kindes.

(1) J. pr. Chem. LXXII, 250; Chem. Centr. 1858, 109; J. pharm. [3] XXXIII, 157. — (2) Cimento VI, 128. — (3) Aus Nederl. Lancet V, 603 in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. XCV, 145.

P. Vigier (1) untersuchte die Milch einer an Galactorrhoe leidenden Frau, ohne eine wesentliche Verschiedenheit von normaler Frauenmilch aufzufinden. Der Harn dieser Frau enthielt keinen Zucker.

Gehirn.

Von einer umfassenden und mit Sorgfalt ausgeführten Untersuchung von W. Müller (2) über die chemischen Bestandtheile des Gehirns theilen wir die wichtigsten Resultate mit, unter Verweisung auf die (erste) Abhandlung bezüglich der Verfahrungsweisen zur Darstellung oder Nachweisung der einzelnen Bestandtheile. Das Gehirn des Menschen enthält als stickstoffhaltigen, in Wasser löslichen Bestandtheil eine geringe Menge Kreatin. Das Gehirn des Ochsen ist kreatinfrei, enthält aber Leucin oder (wahrscheinlich) den homologen Körper $C_8H_9NO_4$. In beiden Gehirnen finden sich flüchtige Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ in geringer Menge, neben viel Milchsäure. Das Gehirn des Ochsen enthält aufserdem sehr wenig Harnsäure und eine bedeutende Menge Inosit, $C_{12}H_{12}O_{12}$. Bernsteinsäure, Glycocoll, Kreatinin, Harnstoff, Cystin und Taurin wurden im Gehirn nicht aufgefunden.

Krystallkörper des Auges.

Nach den Beobachtungen von A. Valenciennes und Fremy (3) besteht der Krystallkörper des Auges eines Säugethieres aus in Wasser unlöslichen Fasern, welche im Centrum durch eine bei etwa 65° coagulirende, aber bei längerer Einwirkung von Alkohol nicht undurchsichtig werdende eiweifsartige Substanz (Albumin *a*) vereinigt sind. Nach Aufsen sind die Fasern durch eine andere eiweifsartige Substanz, das *Metalbumin*, verbunden, welches in der Siedehitze nicht coagulirt und mit Salzsäure so wenig wie ersteres eine blaue Auflösung giebt. Den inneren eiweifsartigen Körper nennen V. und F. *Endophacin*, den äufseren

(1) J. pharm. [3] XXXII, 196. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIII, 131; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 122; Chem. Centr. 1857, 879; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCV, 281. — (3) Compt. rend. XLIV, 1122; J. pharm. [3] XXXII, 5; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 467; Cimento VI, 51.

Krystallkörper des Auges.

Exophacin. Die Krystalllinsen der Vögel, der Reptilien und Batrachier sind nur wenig von denen der Säugethiere verschieden. Der Krystallkörper der Fische ist ebenfalls aus zwei Theilen gebildet, deren äufserer (das Exophacin) aus Metalbumin, der innere Theil aber aus einer festen, in Wasser unlöslichen eiweifsartigen Substanz, dem *Phaconin* besteht. Die Fasern des Krystallkörpers der Säugethiere haben grofse Aehnlichkeit mit dem Phaconin der Fische. In der Zusammensetzung unterscheiden sich diese eiweifsartigen Körper nicht wesentlich, weder unter sich, noch von gewöhnlichem Albumin. V. und F. geben dafür nachstehende Zahlen :

	Albumin (*a*)	Metalbumin	Phaconin
Kohlenstoff	51,89	52,8	52,11
Wasserstoff	6,75	7,3	7,69
Stickstoff	15,46	16,0	16,53
Sauerstoff	25,94	23,9	23,67

Bei krankhafter Veränderung des Krystallkörpers eines Pferdes durch Staar wird nach V. und F. das Albumin (*a*) und das Metalbumin in Wasser unlöslich, unter Bildung fast undurchsichtiger, leicht von einander zu trennender Membranen, welche beim Einäschern nicht mehr Asche geben, als gewöhnliches Eiweifs, also nicht reicher sind an phosphors. Kalk, als letzteres. — Eine ihnen von Boussingault übergebene, in den Goldwäschereien von Antikoia aufgefundene, durchsichtige kugelige Substanz erkannten V. und F. als die aus Phaconin bestehenden Kerne des Krystallkörpers von Fischen.

Nebennieren.

Nach Versuchen von S. Cloëz und A. Vulpian (1) enthalten die Nebennieren von pflanzenfressenden Thieren Hippursäure und Choleïnsäure (Taurocholsäure).

Leber.

J. Scherer (2) fand in der Leber eines an Typhus Verstorbenen neben Leucin, Tyrosin und Hypoxanthin auch

(1) Compt. rend. XLV, 340; Instit. 1857, 309. — (2) N. Jahrb. Pharm. VII, 306.

einen Gehalt an Cystin (1). Hypoxanthin sei neben Harnsäure stets in der Leber des Menschen, in gröfserer Menge aber neben Leucin und Tyrosin in dem Pankreas des Ochsen enthalten. — Eine an Fett reiche Leber einer an *Delirium tremens* Gestorbenen untersuchte G. Ramdohr (2).

Galle.

Nach Städeler (3) wird auch das reine krystallinische chols. (glycochols.) Natron aus seiner weingeistigen Lösung durch Aether amorph gefällt, und zwar um so vollständiger, je sorgfältiger Weingeist und Aether vorher von Wasser befreit worden sind, woraus sich ergiebt, dafs zur Krystallisation eine gewisse Menge Wasser erforderlich ist. Man erhält in der That schon nach wenigen Minuten das gallens. Salz in den schönsten, sternförmig gruppirten Nadeln und ohne amorphe Ausscheidung, wenn man die weingeistige Lösung mit so viel Aether versetzt, dafs eine sehr starke milchige Trübung entsteht, und dann unter Umschütteln so viel Wasser zutropft, bis die Trübung eben wieder verschwunden ist.

Binder hat nach Schlofsberger's Mittheilung (4) die Galle von *Python tigris* analysirt. Die intensiv dunkelgrün gefärbte Galle reagirte sauer und gab mit salpetriger Salpetersäure nur schwache Färbung. Sie enthielt :

Wasser	Gallens. Natron	Andere Salze	Fett	Schleim und Farbstoff
90,42	8,46	0,20	0,03	0,89

Die 1,21 pC. betragende Asche bestand im löslichen Theil aus schwefels. und kohlens. Natron, neben wenig Chlornatrium im unlöslichen, nur wenig betragenden Antheil aus phosphors. Kalk und Magnesia und etwas Eisen. Das gereinigte gallens. Salz enthielt 6,04 pC. Schwefel, wonach die Säure nur Choleïnsäure (Taurocholsäure) ist.

(1) Eine Cystinconcretion von unsicherer Abstammung beschrieb Schlofsberger (N. Jahrb. Pharm. VIII, 4). — (2) Arch. Pharm. [2] XCII, 141. — (3) J. pr. Chem. LXXII, 257; Chem. Centr. 1858, 76. — (4) Ann. Ch. Pharm. CII, 91; N. Jahrb. Pharm. VII, 358; J. pr. Chem. LXXI, 315; Chem. Centr. 1857, 470.

Harn.

Die Ergebnisse früherer, von Bidder und Schmidt, Barral, Boussingault und Th. Bischoff (1) mit verschiedenen Thieren angestellten Untersuchungen zeigen in Betreff der Menge des in der Nahrung eingeführten und des im Harn (als Harnstoff) und in den Excrementen wieder austretenden Stickstoffs zum Theil erhebliche, bis jetzt nicht erklärte Differenzen. K. Voit (2) hat zur Lösung dieser Zweifel eine Reihe von Versuchen an Hunden angestellt, insbesondere auch in der Absicht, zu ermitteln, ob für eine bestimmte Menge eingeführten Stickstoffs auch eine äquivalente Menge stickstoffhaltigen Körpermaterials umgesetzt werde, und ob dies dann allein im Harn als Harnstoff erscheine. Er schliefst aus seinen Versuchen, bezüglich deren Details wir auf die Abhandlung verweisen müssen, dafs sich fast genau aller Stickstoff der umgesetzten stickstoffhaltigen Körperbestandtheile im Harnstoff wieder finde, und zwar schon dann, wenn die Fleischnahrung hinreiche, das Thier annähernd auf seinem Gewichte zu erhalten. Sofern der Harn nur geringe Mengen anderer stickstoffhaltiger Körper als Harnstoff enthalte, von welchen einige aufserdem sich gegen salpeters. Quecksilberoxyd wie Harnstoff verhalten, bezeichnet er letzteren bestimmter als Mafs des Stoffwechsels.

A. Becquerel und Barreswil (3) zeigen, dafs eine Angabe von Gigon, wonach normaler Harn stets Albumin enthalte, unrichtig ist. Das von Letzterem als Reagens auf Albumin angewendete Chloroform bildet mit dem Schleim und anderen Harnbestandtheilen eine Emulsion, wie mit einer wässerigen Albuminlösung; Albumin werde aufserdem beim Schütteln seiner Lösung mit Chloroform nur theilweise gefällt.

(1) Jahresber. f. 1858, 605. — (2) Beitrag zum Kreislauf des Stickstoffs im thierischen Organismus (Inaugural-Dissertation), Augsburg 1857. — (3) Compt. rend. XLV, 899.

Harn.

H. Köhler (1) bestätigt die Angabe von Frerichs und Städeler (2), dafs der Harn von Thieren bei Störung der Respiration Allantoïn und nicht Zucker (wie Reynoso behauptete) enthalte. In einem solchen Harn sei bei Zunahme von Salzen und organischen Stoffen der Wassergehalt um etwa 1 pC. vermindert, und er enthalte stets Blut, nie Eiter. In dem menschlichen Harn fand Köhler bei Respirationsstörung kein Allantoïn.

Leconte (3) widerlegt eine Angabe von Blot, dafs der Harn säugender Frauen Zucker enthalte. Es sei darin weniger Harnstoff aber mehr Harnsäure vorhanden, welche letztere die Reduction des Kupferoxyds in alkalischer Lösung bedinge. — Auch nach Versuchen von E. Wiederhold (4) enthält der Harn von Wöchnerinnen keinen Zucker. Die mit einem solchen Harn beobachtete Reduction von Kupferoxyd werde durch Schleim bewirkt.

Nach E. Schunck (5) ist der Indig nicht selten Bestandtheil des normalen Harns. Man vermischt den Harn, zur Nachweisung von Indig, mit Bleiessig, versetzt das Filtrat mit Ammoniak, zerlegt den die Indigverbindung enthaltenden ausgewaschenen Niederschlag ohne Anwendung von Wärme mit Schwefelsäure oder Salzsäure und filtrirt. Ist die den Indig erzeugende Substanz vorhanden, so wird das Filter schön blau und es bilden sich auf der Flüssigkeit die kupferglänzenden Indighäutchen, wie bei der Indigküpe. Nach einigen Tagen setzt sich der Indig als blauer Niederschlag ab, den man durch Auflösen in Kali unter Zusatz von Zinnchlorür rein erhalten kann. Schunck hält es für wahrscheinlich, dafs der Indig in einer analogen Form wie in den Pflanzen im Harn enthalten ist.

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. X, 336. — (2) Jahresber. f. 1854, 714. — (3) Compt. rend. XLIV, 1331. — (4) Deutsche Klinik 1857, Nr. 41, 398; Chem. Centr. 1857, 769; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCVII, 14. — (5) Phil. Mag. [4] XIV, 288; Instit. 1857, 415; Chem. Centr. 1857, 957.

Harn.

E. Witting (1) untersuchte Harn von Kranken an Diabetes mellitus und an Gelenk-Rheumatismus.

W. Hallwachs (2) hat Untersuchungen angestellt über den Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser, speciell in der Richtung, ob in der Nahrung der letzteren und namentlich in den Wiesengräsern Benzoësäure oder eine Benzoylverbindung enthalten sei, wo sich dann der Gehalt des Harns an Hippursäure daraus erklären würde, dafs Benzoësäure in den Organismus gebracht als Hippursäure in dem Harn wieder austritt. Hallwachs kam zu dem Resultat, dafs in den von ihm untersuchten Vegetabilien, nach deren Genufs eine Kuh reichlich Hippursäure ausschied, keine Benzoësäure enthalten ist und auch kein Benzoylkörper, der sich etwa im Organismus spalten, Benzoësäure oder Benzoylwasserstoff ausgeben und so die Ausscheidung von Hippursäure bewirken könne; ferner, dafs das früher für Benzoësäure gehaltene Cumarin wie auch das Chlorophyll, welches mit der Benzoylreihe verwandt gedacht werden könnte, unverändert durch den Organismus hindurchgeht. Vgl. S. 537 f.

Fäces.

W. Marcet (3) hat seine früheren Angaben (4) über die chemischen Bestandtheile der Fäces vervollständigt. Er findet jetzt, dafs die menschlichen Fäces margarins. Kalk, $C_{34}H_{33}O_3$, CaO, margarins. Magnesia und phosphors. Kalk enthalten; der Gehalt an Margarinsäure sei durch Pflanzennahrung bedingt. Der von ihm als *Excretin* beschriebene Körper krystallisirt leicht in der Kälte aus dem alkoholischen Auszug der Fäces; er ist stickstofffrei und seine Zusammensetzung entspricht, auf 1 Aeq. Schwefel

(1) Arch. Pharm. [2] XC, 1 u. 155. — (2) Ueber den Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser (gekrönte Preisschrift), Göttingen 1857; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CV, 207. — (3) Phil. Trans. f. 1857, 403; im Ausz. Phil. Mag. [4] XIV, 310; Chem. Gaz. 1857, 277; Arch. ph. nat. XXXV, 280; Instit. 1858, 81; Cimento VI, 281. — (4) Jahresber. f. 1854, 718.

Fäces. berechtet, der Formel $C_{78}H_{78}SO_2$. In der Milz findet Marcet Cholesterin.

In den sauer reagirenden Excrementen eines kranken Mannes fand Marcet (1) neben einer beträchlichen Menge freier fetten Säuren (Stearin- und Margarinsäure) auch zweifach-stearins. Natron; bei dem Patienten war (wie die Section nachwies) in Folge einer Desorganisation des Pankreas der Ausflufs der Galle in den Darmkanal unterdrückt.

Pigment der Federn. A. Bogdanow (2) giebt an, dafs sich aus den rothen Federn von Calurus auriceps durch wiederholte Behandlung mit heifsem Alkohol der Farbstoff vollständig ausziehen lasse. Durch Verdampfen des Auszugs bei 60 bis 70° erhalte man ein dunkelrothes Pulver, welches nach der Behandlung mit Wasser den reinen, am Lichte veränderlichen Farbstoff, das *Zooxanthin*, darstelle. Auch die hellrothen Federn von Catinga coerulea sollen einen ähnlichen Farbstoff liefern.

Canthariden. Nach W. R. Warner (3) enthalten Cantharis vesicatoria, Cantharis vittata und Mylabris Cichorii nahezu gleiche Mengen (in 1000 Th. etwa 4 Th.) Cantharidin, jedoch wirkte ein mit Mylabris bereitetes Pflaster kräftiger, als das mit den beiden Cantharis-Arten dargestellte.

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 162. — (2) Compt. rend. XLV, 688. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 86; Chem. Centr. 1857, 16.

Analytische Chemie.

Gasanalyse.

Bunsen (1) hat seine Methoden, Gase zu untersuchen, ausführlicher mitgetheilt. Er bespricht und erläutert, was das Aufsammeln, das Aufbewahren und das Messen der Gase betrifft, und geht die eigentliche Gasanalyse im Allgemeinen und die Bestimmung der wichtigsten Gase im Einzelnen durch; seiner hier gegebenen Zusammenstellung über absorptiometrische Untersuchungen wurde schon S. 66, der Verfahren, das spec. Gew. von Gasen zu bestimmen, S. 12, der Untersuchungen über die Diffusion der Gase S. 8 und über die Verbrennungserscheinungen der Gase S. 76 dieses Berichtes erwähnt; stets ist, was aus der Untersuchung dieser Eigenschaften von Gasen sich für die Erkenntnifs der Natur derselben folgern läfst, dargelegt.

Berthelot (2) hat Mittheilungen darüber gemacht, wie in einem Gemenge von gasförmigen Kohlenwasserstoffen die einzelnen Bestandtheile erkannt werden können. Sein Verfahren gründet sich darauf, für ein solches Gasgemenge zu ermitteln, wieviel Kohlensäure es bei der Verbrennung mit Sauerstoff bildet und welche Volumverminderung dabei eintritt, und diese Bestimmung mit den gas-

(1) Gasometrische Methoden, Braunschweig 1857. — (2) Ann. ch. phys. [3] LI, 59; im Ausz. Instit. 1857, 180.

förmigen Rückständen, die bei wiederholter Behandlung des ursprünglichen Gasgemenges mit verschiedenen absorbirenden Substanzen bleiben, zu wiederholen; aus der Abänderung in den Verhältnissen, in welchen die Volume des angewendeten Gases und der gebildeten Kohlensäure und die Volumverminderung stehen, durch die fractionirten Absorptionen schliefst er auf die Zusammensetzung und die Natur der das Gasgemenge zusammensetzenden Bestandtheile.

Optische Analyse.

Gladstone's Untersuchungen, aus den Eigenthümlichkeiten der Spectra, welche Licht, das durch die Lösungen verschiedener Salze gegangen ist, bildet, auf die Bestandtheile der letzteren zu schliefsen, wurden schon S. 70 dieses Berichtes erwähnt. Speciell in Beziehung auf die Erkennung des Didyms aus dem optischen Verhalten der Lösungen seiner Salze hat er noch besondere Mittheilungen gemacht (1).

Volumetrische Analyse.

O. L. Erdmann (2) beschreibt eine sehr zweckmäfsige Einrichtung der Bürette (Schwimmerbürette), welche die Ablesung sowohl von den durch die Krümmung der Oberfläche der Flüssigkeit als von den durch die Parallaxe veranlafsten Fehlern unabhängig macht. — Eine Vorrichtung, durch welche unter Anwendung einer mit der Bürette in Verbindung stehenden Cautchuckugel das Aufsaugen wie Ablaufenlassen von Flüssigkeiten in 30 bis 50 CC. fassenden Büretten ermöglicht wird und auch leicht regulirt werden kann, hat C. Scheibler (3) construirt.

Erkennung chemischer Reactionen.

H. Violette (4) empfiehlt zur Anstellung chemischer Reactionen die Anwendung von kleinen, gleichförmig mit Rufs überzogenen Porcellankapseln. In einem Tropfen einer wässerigen Flüssigkeit, welcher auf dem Ueberzug von

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 219; J. pr. Chem. LXXIII, 380. — (2) J. pr. Chem. LXXI, 193; Ann. Ch. Pharm. CIII, 359; Dingl. pol. J. CXLVI, 116. — (3) J. pr. Chem. LXXI, 245. — (4) Compt. rend. XLV, 963.

Kohle die Kugelform behält, zeigen sich alle Erscheinungen von Färbung, Fällung oder Krystallisation sehr deutlich, und das Gefäfs habe den Vorzug, dafs es der Reinigung nicht bedürfe. Saure, alkohol- oder ätherhaltige Flüssigkeiten benetzen den Kohleüberzug.

Einflufs organischer Säuren auf die Fällung von Metalloxyden.

J. Spiller (1) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um den Einflufs zu ermitteln, welchen die Citronsäure auf die Fällbarkeit verschiedener Säuren und Metalloxyde ausübt. Veranlafst wurde er hierzu durch die Beobachtung, dafs Barytsalze in einer Alaun, phosphors. Natron, Ammoniak und Citronsäure enthaltenden Flüssigkeit keine Fällung hervorbrachten. Spiller findet, dafs die Eigenschaft der Citronsäure, die Fällung eines unter den gewöhnlichen Umständen unlöslichen Körpers zu verhindern, insbesondere dann hervortritt, wenn die Citronsäure als citrons. Alkali vorhanden ist, und die Ursache vermuthet er in der Bildung von Doppelsalzen von der allgemeinen Formel $(3\,MO, \bar{Ci}) + 3\,(MO, SO_3)$, in welcher die Schwefelsäure ersetzbar sei durch ihre Aequivalente anderer Säuren, sofern nach seinen Beobachtungen ein Aeq. Citronsäure die Reactionen von 3 Aeq. Schwefelsäure oder Kohlensäure oder von einem Aeq. der dreibasischen Phosphorsäure maskirt. In einer Lösung, welche schwefels. und citrons. Natron im Verhältnifs der Formel $3\,(NaO, SO_3) + 3\,NaO, \bar{Ci}$ enthält, giebt salpeters. Baryt keinen bleibenden Niederschlag, während mit Vermehrung des schwefels. Natrons die Schwefelsäure-Reaction sogleich eintritt. Umgekehrt schlägt schwefels. Natron aus einer Lösung, welche citrons. Natron und -Baryt in dem Verhältnifs der Formel $2\,(3\,NaO, \bar{Ci}) + 3\,BaO, \bar{Ci}$ enthält (1), sofort schwefels. Baryt nieder. Das citrons. Alkali verhindert die Fällung des schwefels. Baryts dagegen nicht in

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 110; Pharm. J. Trans. XVII, 282; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 89; J. pharm. [3] XXXIII, 54. — (2) Eine solche Lösung setzt beim Stehen fast allen citrons. Baryt ab.

Einflufs organischer Säuren auf die Fällung von Metalloxyden.

der Siedehitze oder bei Zusatz von überschüssigem salpeters. Baryt, von Salzsäure, Essigsäure, Weinsäure oder Oxalsäure. Der unter diesen Umständen niederfallende schwefels. Baryt hat eine eigenthümliche flockige Beschaffenheit, welche durch Kochen mit oder ohne Salzsäure nicht geändert wird. Freie Citronsäure verhindert die Fällung der Schwefelsäure durch ein Barytsalz nicht. Salpeters. Strontian und -Bleioxyd verhalten sich gegen die obige Lösung von schwefels. und citrons. Natron genau wie das Barytsalz. Schwefels. Bleioxyd ist aufserdem in citrons. Natron löslich. In gleicher Weise verhindert das citrons. Natron die Fällung der Verbindungen des Baryts mit Phosphorsäure, Kohlensäure, Borsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure und Fluorwasserstoffsäure in sauer oder alkalisch reagirender Lösung, und alle werden, wenn gefällt, von citrons. Natron wieder gelöst. Aehnlich verhält sich kohlens., phosphors. und oxals. Kalk. Sofern das Doppelsalz von citrons. Kalk und -Natron durch Kochen nicht zersetzt wird, hebt Spiller hervor, dafs bei Nachweisung der Citronsäure mittelst Chlorcalcium ein Ueberschufs des letzteren anzuwenden sei, wodurch eine Fällung in der Siedehitze bedingt werde. — Magnesiahydrat und phosphors. Ammoniak-Magnesia werden bei Gegenwart von citrons. Natron gefällt, aber nicht das kohlens. und phosphors. Salz. Ferner werden nicht gefällt : Eisenoxyd, Chromoxyd, Thonerde oder ihre phosphors. Salze durch Ammoniak; Chromsäure durch Blei, Silber, Wismuth oder Baryt (chroms. Bleioxyd fällt selbst auf Zusatz von Essigsäure nicht nieder); Eisenoxyd durch Ferrocyankalium, benzoës. oder bernsteins. Ammoniak. Eisenoxyd erzeugt mit essigs. Kali, Ferridcyan- und Schwefelcyankalium auch keine Färbung. Durch Ferrocyankalium wird die Lösung des Eisenoxyds bei Gegenwart von citrons. Natron gelb, dann bei viel Ferrocyankalium tief blau und erst bei Ueberschufs an Salzsäure wird Berlinerblau gefällt. Eisenoxydul wird auch bei Gegenwart von Phosphorsäure

Einfluſs organischer Säuren auf die Fällung von Metalloxyden.

durch Kali, Ammoniak oder Ferridcyankalium nicht gefällt; Schwefelammonium erzeugt, verdünnt, eine dunkel-olivengrüne Lösung, concentrirt einen Niederschlag, welcher sich beim Kochen oder Stehen völlig abscheidet. Manganoxydul wird weder durch Schwefelammonium (gefälltes Schwefelmangan ist in citrons. Alkali leicht löslich), noch durch Kali oder kohlens. Natron gefällt; Nickel- und Kobaltoxydul werden wohl durch Schwefelammonium, aber nicht durch Kali, kohlens. Alkali oder Ferrocyankalium gefällt. Zinkoxyd wird durch Kali, Schwefelammonium und Ferrocyankalium, aber nicht durch kohlens. Alkali niedergeschlagen. — Die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle behalten, mit Ausnahme das Arsens, diese Eigenschaft bei. Von Bleiverbindungen bleiben in Lösung das schwefels., chroms., phosphors., kohlens. und oxals. Salz, Brom-, Jod-, Cyan- und Ferrocyan-Blei; von Silberverbindungen werden wie gewöhnlich gefällt Schwefel-, Chlor-, Brom-, Jod-, Ferrocyan- und Schwefelcyan-Silber; das kohlens., phosphors., oxals., weins. und citrons. Salz bleiben in Lösung. Silberoxyd wird durch Kali unter allen Umständen ausgefällt. Quecksilberoxydulsalze zerfallen mit Kali in gelöst bleibendes Oxyd und herausfallendes Metall. Das Chlorür, Bromür und Jodür werden wie gewöhnlich gefällt. Oxydsalze werden nicht durch Kali oder kohlens. Alkali, wohl aber durch Ammoniak gefällt. Wismuthoxyd wird nicht durch Kali und kohlens. Kali, das Chlorid auch nicht durch Wasser gefällt. Kupfer- und Cadmiumsalze verhalten sich den Wismuthsalzen ähnlich; Zinnoxydul- und Zinnoxydsalze werden nicht durch Ammoniak, Antimonoxydsalze nicht durch Wasser gefällt. Arsenige Säure wird weder in der Kälte, noch beim Kochen durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Citronsäure oder citrons. Natron gefällt. Schwefelarsen löst sich in beiden leicht auf. Salzsäure bewirkt die vollständige Fällung. Arsenigs. Silberoxyd, -Kupferoxyd, -Kalk und -Baryt, ebenso arsens. Bleioxyd, -Silberoxyd und -Baryt bleiben in

Einflufs organischer Säuren auf die Fällung von Metalloxyden.

Lösung. — Spiller theilt weiter mit, dafs — was zum Theil schon bekannt ist — ein neutrales weins. Salz schwefels. Bleioxyd und Schwefelmangan in Lösung halte, die Bildung von Berlinerblau verhindere und die Fällung des schwefels. Baryts verzögere. Auch Traubenzucker verhindere in der Kälte die Bildung von Schwefelmangan.

F. Pisani (1) giebt an, dafs aufser Weinsäure auch Oxalsäure und selbst Essigsäure die Fällung von Metalloxyden ganz oder theilweise verhindern können. So werden Chromoxydsalze bei Gegenwart eines Ueberschusses an Oxalsäure oder oxals. Alkali durch Ammoniak oder Schwefelammonium nicht gefällt, oder die Fällung erfolgt bei fortgesetztem Kochen nur theilweise. Violettes oxals. Chromoxyd-Kali wird durch Ammoniak grün, aber nicht gefällt. Essigsäure verhält sich gegen Chromoxydsalze wie Weinsäure oder Oxalsäure; es entstehen durch Alkalien nicht zersetzbare Doppelsalze.

E. Aubel und G. Ramdohr (2) haben das Verhalten der Metalloxyde gegen fixe Alkalien bei Gegenwart von Weinsäure in der Kälte und in der Siedehitze untersucht, und bringen danach die Oxyde in folgende Gruppen. Metalloxyde, welche bei Gegenwart von Weinsäure in Kali oder Natron löslich sind und aus dieser Lösung beim Kochen nicht gefällt werden, sind : Thonerde, Beryllerde, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Chromoxyd, Platinoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd und Kupferoxyd. Durch Kochen der alkalischen Lösung bei hinreichender Verdünnung mit Wasser sind fällbar : Manganoxydul, Cadmiumoxyd, Uranoxyd (Goldoxyd geht in Lösung, wird aber beim Kochen als Spiegel reducirt). Unlöslich sind bei Gegenwart von Weinsäure in dem Alkali : Quecksilber-

(1) Compt. rend. XLV, 349; Instit. 1857, 308; J. pr. Chem. LXXIII, 64. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIII, 33; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 184; Chem. Centr. 1858, 15; Ann. ch. phys. [3] LII, 109; Chem. Gaz. 1857, 358.

oxyd, Silberoxyd (wird als Spiegel beim Kochen reducirt) und Zinnoxydul. Mit letzterem entsteht in der Kälte ein schwarzer, beim Kochen zunehmender Niederschlag. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dafs die möglichst neutrale Lösung der Oxyde in Salz- oder Salpetersäure mit überschüssiger Weinsäure und dann mit so viel Aetznatronlauge (von 1,16 bis 1,19 spec. Gew.) versetzt wurde, bis deutlich alkalische Reaction eintrat. Die vollständige Fällung derjenigen Oxyde, welche in der Siedehitze wieder abgeschieden werden, ist abhängig von der Concentration; im Allgemeinen ist die Fällung um so rascher und vollständiger, je verdünnter die Lösung. Ueber die Trennung von Cadmium und Zink nach diesem Princip vgl. bei Cadmium.

Einflufs organischer Säuren auf die Fällung von Metalloxyden.

Kohlenstoff.

Fein geriebener Pyrolusit oder Manganit (2 Grm.) löst sich nach Kobell (1) mit 1 Grm. Eisen und $1^1/_2$ Kubikzoll Salzsäure (1 Vol. concentrirter Säure und 1 Vol. Wasser) in 2 Minuten beim Umschütteln vollständig auf, unter Temperaturerhöhung der Flüssigkeit von 15^0 auf 56^0 und mit nur geringer Gasentwicklung. Kobell ist der Ansicht, man könne dieses Verhalten zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von Gufseisen anwenden, sofern das vom Pyrolusit entwickelte Chlor mit dem vom Eisen entwickelten Kohlenwasserstoffgas sich umsetze, unter Abscheidung der Kohle.

Organische Analyse.

Piria (2) beschreibt einen Apparat zur Elementaranalyse organischer Verbindungen. Das Wesentliche dieser Vorrichtung, welche sich zur Analyse jeder organischen Substanz eignet, besteht in Folgendem. Die 80 bis 84 Centimeter lange, 15 bis 16 Millimeter weite, mit Thon beschlagene und dann noch mit Messingblech umgebene Verbrennungsröhre ist am vorderen Theil zu $^3/_4$ ihrer Länge

(1) Anzeigen der K. Bayr. Acad. d. Wissensch. 1857, Nr. 37, 300; J. pr. Chem. LXXI, 149; Dingl. pol. J. CXLV, 155; Chem. Centr. 1857, 669. — (2) Cimento V, 321.

Organische Analyse.

mit Kupferoxyd gefüllt, dann folgt eine Spirale von Kupferblech, um das Zurückfallen des Oxyds zu verhindern, dann die in einem Porcellanschiffchen befindliche organische Substanz und zuletzt noch zwei oberflächlich oxydirte Kupferblechspiralen. Der hintere Theil der Verbrennungsröhre ist durch einen Kork mit einer Röhre in Verbindung, an welcher ein Hahn angebracht ist und welche ihrerseits durch einen sehr zweckmäfsig eingerichteten Reinigungsapparat mit dem Sauerstoffgas enthaltenden Gasometer in Verbindung steht. An dem vorderen Theil der Verbrennungsröhre ist, wie gewöhnlich, die Chlorcalciumröhre und der Kaliapparat angebracht. Letzterer steht noch durch zwei Kalihydrat enthaltende Röhren (deren Zweck leicht verständlich ist) mit einem Aspirator in Verbindung, durch welchen, wenn er während der Verbrennung fungirt, ein Druck der Gase und somit die Möglichkeit des Entweichens von Kohlensäure durch den Korkverschlufs verhindert werden soll. Bei der Verbrennung wird zuerst das Kupferoxyd, dann die hinteren Kupferspiralen, endlich die (durch Schirme vor der früheren Erwärmung geschützte) organische Verbindung erhitzt und zuletzt ein Sauerstoffstrom durch die Röhre geleitet, wodurch die auf dem Schiffchen etwa gebliebene Kohle verbrannt wird. Der Reinigungsapparat für das Sauerstoffgas besteht in einer etwa zu $^1/_3$ mit Kalilauge gefüllten dreihalsigen Flasche, deren einer Tubus durch eine unter die Lauge tauchende Röhre mit dem Gasometer in Verbindung steht. In den zweiten Tubus ist ein ebenfalls auf den Boden der Flasche und aufserhalb in Quecksilber tauchender, zur leichten Entleerung der Kalilauge dienender Heber befestigt. Auf den dritten, mittleren Tubus der Flasche ist eine (mit Kalilauge befeuchtete Bimssteinstücke enthaltende) Röhre aufgesetzt, deren oberes Ende durch einen doppelt durchbohrten Kork mittelst einer (mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllten) U-Röhre mit der Verbrennungsröhre communicirt, aufserdem aber noch ein gerades, durch Kork

verschliefsbares Röhrchen trägt, durch welches wenn nöthig neue Kalilauge auf die Bimssteinstücke gegossen werden kann, ohne dafs es nöthig ist, den Apparat auseinander zu nehmen, was auch bei der Entleerung der Kalilauge aus der Flasche nicht erforderlich ist. Piria rühmt an dieser Vorrichtung, dafs sie mit wenig Mühe gleichsam unendlich lange zu demselben Zweck diene, dafs die Wasserstoffbestimmungen sehr genau werden und dafs selbst Röhren von grünem französischem Glas zu 8 bis 12, böhmische Röhren zu einer weit gröfseren Anzahl von Analysen verwendet werden können.

Kohlensäure.

J. Löwe (1) beschreibt einen Apparat zur Nachweisung kleiner Mengen von Kohlensäure in Mineralien, und Th. Simmler (2) einen solchen zur genauen Bestimmung der Kohlensäure. — Ueber die Bestimmung des Kohlensäuregehalts der atmosphärischen Luft vgl. S. 131 ff.

Phosphor.

J. E. de Vrij und E. A. van der Burg (3) haben sich durch Versuche überzeugt, dafs nach dem von Mitscherlich (4) angegebenen Verfahren noch 0,000015 Grm. Phosphor, in Oel gelöst und mit 300 Grm. verdünntem Gummischleim gemischt, mit Sicherheit erkannt werden können. Reiner amorpher Phosphor zeigt das Leuchten beim Destilliren nicht.

Phosphorsäure.

Nach W. Knop (5) zeigt reines Wasserglas, durch Zusammenschmelzen von Bergkrystall mit Kali oder durch Kochen von aus Fluorkiesel abgeschiedener Kieselsäure mit kohlens. Kali erhalten, mit Salpetersäure übersättigt und mit molybdäns. Ammoniak versetzt, dieselben Reactionen wie Flüssigkeiten, welche Spuren von Phosphorsäure enthalten. Es entsteht eine gelbe Färbung und bei Gegenwart von viel Salmiak nach einigen Stunden auch ein

(1) Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1855-1856, 58. — (2) J. pr. Chem. LXXI, 158. — (3) J. pharm. [3] XXXI, 94. — (4) Jahresber. f. 1855, 779. — (5) Chem. Centr. 1857, 691 u. 861.

Phosphorsäure.

citrongelber Niederschlag. Einem von C. Habel (1) erhobenen Einwurf, dafs reines (phosphorsäurefreies) molybdäns. Ammoniak gegen Kieselsäure sich nicht wie gegen Phosphorsäure verhalte und damit in salpeters. Lösung sich weder gelb färbe noch trübe, begegnet W. Knop (2) mit der Angabe, dafs reine gallertförmige Kieselsäure mit verdünnter Salpetersäure gekocht und dann mit molybdäns. Ammoniak geprüft keine Färbung zeige, koche man aber die Kieselsäure mit Ammoniak und versetze die heifse Flüssigkeit mit molybdäns. Ammoniak, so entstehe die citrongelbe Färbung.

W. Mayer (3) hat die Bedingungen näher untersucht, unter welchen sich beim Fällen von Phosphorsäure aus einer weinsäurehaltigen Lösung mittelst eines Magnesiasalzes — wie diefs zur Trennung dieser Säure von Eisenoxyd und Thonerde von Otto vorgeschlagen worden ist — dem Niederschlag von phosphors. Ammoniak-Magnesia weins. Magnesia beigesellt. Neutrale weins. Magnesia bildet mit weins. Alkalien Doppelsalze, welche viel leichter löslich sind, als ersteres Salz, und aus welchen Ammoniak basisch-weins. Magnesia, $C_8H_4O_{10}$, 4 MgO + 4 HO (4), nach der Gleichung : 4 ($C_8H_4O_{10}$, NH_4O, MgO) + 2 NH_4O = $C_8H_4O_{10}$, 4 MgO + 3 ($C_8H_4O_{10}$, 2 NH_4O) niederschlägt. Nur ein sehr grofser Ueberschufs von Ammoniaksalz hindert die Abscheidung dieses schwerlöslichen Salzes, sofern es in salmiakhaltigem Wasser löslicher ist, als in reinem. Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf Lösungen, welche in gleichem Volum äquivalente Mengen,

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 74; Chem. Centr. 1858, 100. — (2) Chem. Centr. 1858, 102. — (3) Ann. Ch. Pharm. CI, 164; J. pr. Chem. LXXI, 61; Chem. Centr. 1857, 747. — (4) Dieses Salz ist ein weifses, sandiges, unter dem Mikroscop als linsenförmige Körner erscheinendes Pulver. Ueber 100° erhitzt verliert es Wasser ohne sich zu bräunen; es löst sich in 4100 Theilen Wasser bei mittlerer Temperatur; Ammoniak ändert die Löslichkeit nicht.

Phosphorsäure.

in 100 CC. nämlich 6,04 Grm. schwefels. Magnesia, 15 Grm. Weinsäure und 5,35 Grm. Salmiak enthalten. Eine Mischung von 2 Vol. schwefels. Magnesia und 1 Vol. Weinsäure, oder von gleichen Vol. beider, bleibt, mit Ammoniak neutral oder schwach alkalisch gemacht, in der Kälte und beim Erwärmen klar; bei mehr Ammoniak entsteht fast augenblicklich ein rasch sich vermehrender Niederschlag. Auch bei Gegenwart von 2 Vol. Salmiak entstehen mit überschüssigem Ammoniak in der Kälte nach einigen Minuten, schneller beim Erwärmen Niederschläge, wiewohl in geringerer Menge bei Zusatz von dem gleichen oder doppelten Vol. von der ganzen Mischung an Wasser. Eine Mischung von je 1 Vol. Magnesia- und Weinsäurelösung, 3 Vol. Salmiak mit dem doppelten (nicht dem gleichen) Vol. des Ganzen Wasser verdünnt, bleibt in der Kälte und beim Erwärmen, selbst nach 24 Stunden, vollkommen klar. Auch mit 8 bis 12 Vol. Salmiak bleibt die Flüssigkeit nur dann klar, wenn man ihr das gleiche Vol. Wasser zusetzt. Man wendet defshalb zweckmäfsig zur Ausfällung der Phosphorsäure eine Lösung an, welche in 1000 CC. 15 Grm. Weinsäure, 6 Grm. wasserfreie schwefels. Magnesia und 16,5 Grm. Salmiak enthält. Diese Mischung wird zwar für sich durch Ammoniak schwach getrübt, aber nicht mehr nach ihrem Vermischen mit der verdünnend wirkenden phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit. Bei einem Gehalt von 10 Grm. Weinsäure, 4 Grm. schwefels. Magnesia und 11 Grm. Salmiak in 1000 CC. giebt Ammoniak auch für sich keine Trübung mehr.

Bestimmung des Chlors in organischen Verbindungen.

Zur Bestimmung des Chlors in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, welche beim Glühen mit kohlens. Natron oder Aetzkalk meist eine cyanhaltige Masse liefern, verfahren C. Neubauer und G. Kerner (1) in folgender Weise. Die Substanz wird mit reinem kohlens. Natron gemengt, etwas von einer Mischung von 1 Th.

(1) Ann. Ch. Pharm. CI, 344; J. pr. Chem. LXXI, 22.

salpeters. Ammoniak und 4 Th. kohlens. Natron zugefügt und im Porcellantiegel geschmolzen. Die Masse wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit Salpetersäure angesäuert, filtrirt und mit salpeters. Silberoxyd gefällt. Das im Porcellantiegel zum Schmelzen erhitzte Chlorsilber wird durch reines Zink und verdünnte Schwefelsäure reducirt und in der vom metallischen Silber und Paracyansilber abfiltrirten Flüssigkeit das Chlor wie gewöhnlich durch Silberlösung bestimmt. — Hat man den ersten Niederschlag (von Chlor- und Cyansilber) vor dem Schmelzen gewogen, so erhält man die Menge des Cyansilbers, wenn man das Gewicht des reinen Chlorsilbers von dem des ersten Niederschlags abzieht.

Chlorsäure.

E. Frambert (1) empfiehlt zur Erkennung der Chlorsäure in ihren Verbindungen, die Lösung mit etwas Indigsolution hellblau zu färben und dann vorsichtig tropfenweise verdünnte wässerige schweflige Säure zuzusetzen, wodurch schon in der Kälte Entfärbung stattfinde.

Chlor; Brom; Jod.

Die schon im vorigen Jahresbericht (2) mitgetheilte Bestimmungsmethode des Chlors, durch Fällung des letzteren mit einer bekannten überschüssigen Menge von salpeters. Silberoxyd und Ermittelung des Silberüberschusses mittelst Jodstärke, wendet Pisani (3) auch zur Bestimmung des Broms und Jods an; einfacher aber lasse sich das Jod in folgender Weise bestimmen. Der das Jodmetall enthaltenden Flüssigkeit fügt man zur deutlichen Blaufärbung einige Tropfen löslicher Jodstärke, dann tropfenweise bis zur Entfärbung eine titrirte Silberlösung zu. Erst nach völliger Fällung des Jods tritt die Entfärbung ein. Aus dem Silberverbrauch ergiebt sich unmittelbar die Menge des Jods. Kennt man durch einen vorläufigen Versuch die Silbermenge, welche zur Entfärbung von $^1/_2$ CC. der normalen

(1) J. pharm. [3] XXXII, 396; Dingl. pol. J. CXLV, 314. — (2) Jahresber. f. 1856, 751. — (3) Compt. rend. XLIV, 352; Instit. 1857, 60; J. pr. Chem. LXXII, 266.

Chlor; Brom; Jod.

Jodstärke erforderlich ist, so fallen die Resultate noch genauer aus, wenn man diese Silbermenge von dem ganzen Verbrauch in Abzug bringt. — Zur Bestimmung von Chlor und Brom fällt man beide durch eine bekannte, nur wenig überschüssige Menge von salpeters. Silber, filtrirt und wägt den ausgewaschenen Niederschlag genau. Indem man nun in dem Filtrat den Silberüberschufs auf $^1/_{10}$ Milligrm. genau mit Jodstärke ermittelt, erhält man aus der Differenz die mit dem Chlor und Brom verbundene Silbermenge. Hieraus und aus dem Gewicht des Chlor- und Bromsilbers berechnet sich das Chlor und Brom. — Zur Bestimmung von Brom und Jod verfährt man genau so. — Zur Ermittelung von Chlor und Jod färbt man die Lösung mit einigen Tropfen Jodstärke und versetzt, zur Ermittelung des Jods, mit salpeters. Silberoxyd bis zur Entfärbung. (Jodstärke entfärbt sich vor der Fällung des Chlors.) Man fällt nun vollständig durch einen geringen Silberüberschufs aus und bestimmt letzteren im Filtrat, wodurch man die Menge des Chlors erfährt. — Für den Fall, wo Chlor, Brom und Jod zu bestimmen sind, fällt man in einem Theil der Flüssigkeit Alles durch eine bekannte, wenig überschüssige Silbermenge aus, wägt den gewaschenen Niederschlag und ermittelt im Filtrat den Silberüberschufs, wodurch man die Menge Silber im Niederschlag erfährt. In einem anderen Theil der Flüssigkeit bestimmt man das Jod durch salpeters. Palladiumoxydul und in dem (palladiumfreien) Filtrat das Chlor und Brom wie oben angegeben. Man hat in diesem Falle nicht nöthig, das Chlor- und Bromsilber zu wägen, da man es durch Abzug des aus dem Jod berechneten Jodsilbers von dem Gesammtgewicht des Chlor-, Brom- und Jodsilbers erfährt.

Fr. Field (1) theilt einige Thatsachen mit, welche

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 284; Phil. Mag. [4] XV, 144; Chem. Gaz. 1857, 318; Pharm. J. Trans. XVII, 287; Dingl. pol. J. CXLVI, 186; J. pr. Chem. LXXIII, 404; J. pharm. [3] XXXIII, 188; Instit. 1858, 194.

Chlor; Brom; Jod.

sich an die schon früher von Berthier (1) und von Fehling (2) gemachte Beobachtung, dafs das Bromsilber vor dem Chlorsilber gefällt wird, so wie an die neueren Angaben von Deville (3) über das Verhalten von Jodwasserstoffsäure gegen Chlorsilber anschliefsen. Nach Field wird Chlorsilber durch Bromkalium und Brom- oder Chlorsilber durch Jodkalium vollständig zersetzt. Salpeters. Silberoxyd fällt aus einer Mischung von Bromkalium und Chlornatrium nicht eher Chlorsilber, bis alles Brom gefällt ist; in einer aufserdem noch Jodkalium enthaltenden Lösung wird zuerst nur Jodsilber gebildet. Erwärmt man eine Lösung von Jodkalium einige Stunden mit überschüssigem Chlorsilber, so findet man in der Flüssigkeit keine Spur von Jod; umgekehrt wird Jodsilber oder Bromsilber durch Chlornatrium oder Jodsilber durch Bromkalium nicht im Geringsten zersetzt. Field gründet auf dieses Verhalten folgende Trennungsmethode von Chlor, Brom und Jod. Man fällt drei gleiche Portionen der zu analysirenden Salze mit einem geringen Ueberschufs an salpeters. Silberoxyd. Von den mit heifsem Wasser ausgewaschenen Niederschlägen wird der eine getrocknet und gewogen, der zweite wird vorher mit Bromkalium, der dritte mit Jodkalium digerirt und dann gewogen.

O. Henry d. j. und E. Humbert (4) empfehlen zur Nachweisung vom Brom oder Jod in einem Mineralwasser, dieses oder den Verdampfungsrückstand mit salpeters. Silberoxyd vollkommen auszufällen uud den gut ausgewaschenen getrockneten Niederschlag mit etwas Cyansilber gemengt in einer langen Röhre zu erhitzen, während trockenes Chlorgas darüber geleitet wird. Ist Jod oder Brom vorhanden, so setzt sich in dem gut abgekühlten Theil der Röhre ein

(1) L. Gmelin's Handb. der Chem., 4. Aufl., Bd. III, 614. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 958. — (3) Jahresber. f. 1856, 412. — (4) J. pharm. [3] XXXII, 401; im Ausz. Compt. rend. XLIV, 634; Instit. 1857, 104; Chem. Centr. 1857, 464.

Brom; Jod.

weifser, krystallinischer, leicht zu verflüchtigender Ring von Jodcyan oder Bromcyan ab. Beide lassen sich durch Eintauchen der Röhre in Wasser von 30° neben einander erkennen und auch trennen, sofern das Bromcyan bei 15°, das Jodcyan erst bei 45° sublimirt.

M. Pettenkofer (1) hat gefunden, dafs die sich widersprechenden Erscheinungen, welche bei Anwendung von Salpetersäure zur Herstellung der Jodreaction (in Mineralwassern z. B.) beobachtet worden sind, sich daraus erklären, dafs die im Handel vorkommende (meist aus Chilisalpeter bereitete) Säure häufig Jod in der Form von Jodsäure enthält. In einer solchen Säure ist selbstverständlich der Jodgehalt nicht unmittelbar durch Stärkekleister zu erkennen, wohl aber nach der Reduction der Jodsäure durch einige Tropfen Schwefelwasserstoff oder durch eine Spur unterschwefligs. Natrons, welche, wenn sie in einem Mineralwasser vorhanden sind, die gleiche und in diesem Falle trügerische Wirkung hervorbringen. Die Abscheidung des Jods aus der Salpetersäure gelingt nach Pettenkofer am Besten, wenn man in derselben etwas Silber auflöst. Der Rückstand enthält alles Jod als Jodsilber.

R. Fresenius (2) hat Versuche angestellt über den Einflufs der Temperatur (von 0 bis 30°) und von Säuren und Salzen auf die Empfindlichkeit der Jodstärkmehlreaction. Er findet, dafs eine $^1/_{396000}$ bis $^1/_{660000}$ Jod als Jodkalium enthaltende Flüssigkeit auf Zusatz von untersalpetersäurehaltiger Schwefelsäure bei 0° die Jodreaction noch mehr oder weniger deutlich zeige, während die nämliche Reaction bei 13° kaum mit $^1/_{330000}$, bei 20° mit $^1/_{264000}$, bei 30° mit $^1/_{132000}$ Jod zu erkennen sei. In gleicher Weise war eine mit der Temperatur steigende Jodmenge erforderlich, um mit destillirtem Wasser von verschiedener Temperatur (und Stärke-

(1) Aus dem ärztl. Intelligenzblatt für Bayern 1857, Nr. 48 in Dingl. pol. J. CXLVII, 46. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 184; Chem. Centr. 1857, 488.

kleister) die Färbung hervorzurufen. Ein Säuregehalt begünstigt das Eintreten der Reaction. Fresenius empfiehlt defshalb, bei Aufsuchung des Jods in einer *sehr* verdünnten, ein Jodmetall enthaltenden Lösung, letztere auf 0° abzukühlen und derselben aufser dem das Jod frei machenden Agens auch etwas freie Salzsäure oder Schwefelsäure zuzufügen.

Fluor.

J. Nicklès (1) macht darauf aufmerksam, dafs die bisher angewendeten Methoden zur Nachweisung des Fluors, wenn es nur spurweise vorhanden ist, trügerisch seien, soferne die angewendete Schwefelsäure selbst stets merkliche Mengen von Fluorwasserstoffsäure enthalte, und weil auch andere Säuren, in Dampfform auf Glas wirkend, der Fluorwasserstoffsäure ähnlich sich verhalten. Nicklès giebt an, dafs eine Fläche von Bergkrystall allen Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, widerstehe und dafs man mit ihrer Hülfe die geringste Spur Fluor nachweisen könne.

Aschenanalyse.

W. Mayer (2) verfährt zur genaueren Ermittelung der Phosphorsäure in Aschen, beziehungsweise in Thier- oder Pflanzensubstanzen, in folgender Weise. Die zur Bestimmung des Wassergehalts bei 100° getrocknete Substanz wird zuerst in Porcellanschalen in möglichst niederer Temperatur verkohlt und die mit concentrirtem Barytwasser befeuchtete Kohle in der Muffel, nach dem von Strecker (3) beschriebenen Verfahren, eingeäschert, und die Asche, welche in den meisten Fällen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt, in Bechergläsern mit rauchender Salpetersäure oder mit Königswasser zur Trockene verdampft. Die eingetrocknete Masse wird mit verdünnter Säure längere Zeit erwärmt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt, bis eine schwache Fällung entsteht; diese wird durch

(1) Compt. rend. XLIV, 679; Instit. 1857, 114; J. pharm. [3] XXXI, 334; J. pr. Chem. LXXI, 383; Dingl. pol. J. CXLVI, 154; Chem. Centr. 1857, 494; vgl. auch Compt. rend. XLV, 331. — (2) Ann. Ch. Pharm. CI, 129. — (3) Jahresber. f. 1850, 603.

Aschen-analyse.

einige Tropfen Salzsäure wieder gelöst, eine Mischung von Weinsäure, schwefels. Magnesia und Salmiak (in 1000 CC. Flüssigkeit 15 Grm. Weinsäure, 6 Grm. wasserfreie schwefels. Magnesia und 16,5 Grm. Salmiak enthaltend) zugefügt, darauf oxals. Ammoniak und essigs. Natron; einen etwaigen Barytgehalt entfernt man durch schwefels. Ammoniak. Aus der baryt- und kalkfreien Flüssigkeit fällt man die Phosphorsäure durch Ammoniak als phosphors. Ammoniak-Magnesia; das Eisenoxyd wird durch die Weinsäure in Lösung erhalten. Phosphorsäurebestimmungen in der Asche desselben Samens, aber von verschiedener Bereitung weichen bei einem Gehalt von 1,20 bis 0,80 Grm. Phosphorsäure in der Substanz um höchstens 0,01 Grm. von einander ab. — Zur Bestimmung der Schwefelsäure in dem aus schwefels. Baryt, Kohle und Kieselsäure bestehenden Filterrückstand verbrennt man das Filter sammt Inhalt, und schmilzt das weifse Pulver $^{1}/_{2}$ Stunde lang mit schwefelsäurefreiem kohlens. Natron und einigen Körnchen Salpeter. Nach dem Auslaugen mit Wasser entfernt man aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise und fällt dann die Schwefelsäure durch ein Barytsalz. — Mayer macht noch darauf aufmerksam, dafs, sofern die eiweifsartigen Körper bei der trockenen Destillation schwefelhaltige Producte liefern, in der Asche eine gröfsere Menge von Schwefelsäure gefunden wird, wenn die Substanz, bevor man sie mit Barytwasser befeuchtet, nicht vollkommen verkohlt war, als im entgegengesetzten Fall. Die gefundene Schwefelsäure giebt, und diefs gilt in noch höherem Grade für die gewöhnlichen Einäscherungsmethoden, weder eine richtige Vorstellung von der Menge von Schwefel, welche als Schwefelsäure in der Substanz enthalten war, noch von ihrem Gesammtgehalt an diesem Element. Aus Mayer's Bestimmungen ergiebt sich, dafs die Schwefelsäuremenge, die in der mit Aetzbaryt bereiteten Asche von Getreidesamen enthalten ist, kaum dem fünften Theil

Aschenanalysen.

der Menge des Schwefels (auf Schwefelsäure berechnet) entspricht, welche sich durch directe Bestimmung aus den Samen erhalten läfst, oder welche sich aus den aus dem Stickstoffgehalt berechneten Albuminaten ergiebt, wenn man in letzteren 1 pC. Schwefel annimmt. Zur Bestimmung der Gesammtmenge des Schwefels verfährt man am Besten in der Art, dafs man die Samen in bei möglichst niederer Temperatur geschmolzenes und mit etwa $^1/_{20}$ seines Gewichts Salpeter vermischtes Aetzkali einträgt und dann die Hitze allmälig steigert. Im Durchschnitt ergaben so 100 Th. getrockneter Samen :

Schwefelsäure.

	In der mit BaO erhaltenen Asche	Durch Schmelzen mit KO und KO, NO_5	Aus den Albuminaten berechnet
Winterwaizen	0,042-0,058	0,464-0,472	0,3535-0,3695
Winterroggen	0,088	0,517	0,378
Gerste	0,060	0,395	0,3105
Hafer	0,105	0,479	0,2465

R. Arendt und W. Knop (1) befolgen zur Analyse von Aschen das nachstehende Verfahren : Von der bei 100 bis 110° getrockneten Asche verwendet man eine kleinere Menge zur Bestimmung von Kohlensäure und Chlor mittelst verdünnter Salpetersäure in bekannter Weise. Eine zweite gröfsere Portion zersetzt man mit verdünnter Salzsäure, verdampft im Wasserbad zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure und behandelt mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser in der Siedehitze. In dem auf einem gewogenen Filter gesammelten und bei 100° getrockneten unlöslichen Rückstand bestimmt man Kieselsäure, Kohle und Sand nach dem gewöhnlichen Verfahren, in dem Filtrat sind Eisen (Mangan), Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und die Alkalien zu bestimmen. Man sättigt das saure Filtrat mit Ammoniak und setzt Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction zu. Der beim Erwärmen sich

(1) Pharm. Centr. 1857, 199; J. pr. Chem. LXXI, 68.

Aschenanalysen.

vollständig abscheidende, aus phosphors. Eisenoxyd (Thonerde) bestehende Niederschlag wird nach dem Abfiltriren und Trocknen geglüht und gewogen. Man löst ihn dann in wenig Salzsäure, reducirt das Eisenoxyd durch Uranchlorür, setzt etwas essigs. Uranoxyd zu, fällt mit Ammoniak, übersättigt mit Essigsäure und erhitzt zum Sieden (1). Der Niederschlag ist 2 U_2O_3, PO_5. Man glüht und bestimmt die Phosphorsäure; die Differenz giebt Eisenoxyd und Thonerde (2). In der vom phosphors. Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man Eisenoxyd und Manganoxyd, die nur in seltenen Fällen vorhanden sind, mittelst Ammoniak. Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile verdünnt man die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit auf 200 CC.; hiervon verwendet man 50 CC. zur Bestimmung der Phosphorsäure mittelst essigs. Uranoxyd, weitere 50 CC. zur Bestimmung der Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum, und in den übrigen 100 CC. fällt man den Kalk durch oxals. Ammoniak und die Magnesia nach Zusatz von etwas phosphors. Ammoniak durch Ammoniak. Zur Bestimmung der Alkalien in der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit erhitzt man dieselbe in einer Porcellanschale zur Entfernung des freien Ammoniaks, säuert schwach mit Essigsäure an, entfernt die Phosphorsäure durch essigs. Uranoxyd, filtrirt und fällt das Uranoxyd durch Ammoniak. Das Filtrat verdampft man zur Trockne und glüht. War das nach der Fällung der Magnesia erhaltene Filtrat durch Kochen von allem freien Ammoniak befreit, so ist die geglühte Masse frei von Uran. Die Alkalien werden in schwefels. Salze verwandelt, geglüht, gewogen, in Wasser gelöst und die Schwefelsäure darin bestimmt. Man berechnet aus dem Ergebnifs den Kali- und Natrongehalt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 728. — (2) Das phosphors. Eisenoxyd ist nach Arendt und Knop nicht stets Fe_2O_3, PO_5 (47 pC. PO_5); in allen den Fällen, wo Phosphorsäure im Ueberschufs vorhanden war, enthalte es bis zu 57 pC. PO_5, entsprechend der Formel 2 Fe_2O_3, 3 PO_5. Bei gröfseren Mengen sei daher die Phosphorsäure direct zu bestimmen.

Analyse von Knochen.

H. Bonnet (1) empfiehlt zur Analyse von Knochen folgendes Verfahren, durch welches vorzugsweise der Fehler umgangen werden soll, welchen der Kohlensäureverlust beim Glühen veranlafst. Die in Scheiben geschnittenen Knochen werden unter einem starken Wasserstrahl gewaschen, dann mit Alkohol und Aether digerirt, bei 74 bis 80° getrocknet und gewogen. Nach dem gelinden Glühen in einer Muffel, bis zum Verbrennen aller organischen Substanz, wiegt man wieder. Man löst nun in Salzsäure, und fällt alle Phosphorsäure mit Eisenchlorid und essigs. Natron, und aus dem Filtrat, nach der Entfernung des Eisenoxyds durch Ammoniak, den Kalk mittelst Oxalsäure und dann die Magnesia mit phosphors. Natron. Aus dem Gewicht der erhaltenen Magnesia berechnet B. das der im Knochen enthaltenen phosphors. Magnesia (3 MgO, PO_5), aus dem Rest der Phosphorsäure den phosphors. Kalk und aus dem Reste des Kalks den kohlens. Kalk. Dafs in den Knochen auch phosphors. Eisenoxyd und Fluorcalcium enthalten sind, wird weder erwähnt, noch bei dieser genaueren Methode in Rechnung gebracht.

Prüfung des Salpeters.

F. A. Abel und C. L. Bloxam (2) haben die Methode von Gay-Lussac zur Prüfung des Salpeters in der von ihnen empfohlenen Modification (3) einer weiteren Prüfung unterworfen. Sie finden, dafs auch bei Anwendung von Harz die verpuffte Masse noch unzersetzten Salpeter enthalten könne, dafs aber die Zersetzung vollständiger sei, wenn man 20 Gran des Salpeters mit 5 Gran geglühtem Graphit (in der feinzertheilten Form, wie man ihn nach dem Verfahren von Brodie (4) erhalte) und 80 Gran Chlornatrium in einem Platintiegel und bei mäfsiger Rothglühhitze (am besten in einer Muffel) verpuffe. Es wird

(1) Compt. rend. XLV, 7; Instit. 1857, 281; J. pharm. [3] XXXII, 98; J. pr. Chem. LXXII, 306; Chem. Centr. 1857, 606. — (2) Chem. Soc. Qu. J. X, 107. — (3) Jahresber. f. 1856, 786. — (4) Jahresber. f. 1855, 297.

Prüfung des Salpeters.

hierbei kein cyans. Kali gebildet und das weitere Erhitzen der Masse mit chlors. Kali ist nur dann nothwendig, wenn der zu prüfende Salpeter schwefels. Salze enthält. Enthält der Graphit Schwefeleisen, so mufs ihm dieses durch Behandlung mit Säure vorher entzogen werden. Zur Behandlung der geschmolzenen Masse mit chlors. Kali streut man das Salz (nach Entfernung des Tiegels aus der Muffel) auf die Oberfläche und erhitzt über der Lampe, so lange noch ein Aufbrausen zu beobachten ist. Man bringt dann die Masse auf ein Filter und wascht sie mit heifsem Wasser aus, so lange als die ablaufende Flüssigkeit eine alkalische Reaction zeigt. Die von Abel und Bloxam nach diesem Verfahren mit reinem wie mit käuflichem Salpeter (in letzterem wurde der Salpetergehalt auch indirect, durch Bestimmung der Verunreinigung, ermittelt) erhaltenen Resultate lassen Nichts zu wünschen übrig.

Ammoniak.

C. Scheibler (1) beschreibt einen Apparat zur Zerlegung von Ammoniakverbindungen behufs quantitativer Bestimmungen von Ammoniak.

Lithium.

J. W. Mallet (2) hat bei Versuchen über die Trennung des Lithions von Magnesia gefunden, dafs Chlorlithium, in geringerem Grade auch Chlornatrium, beim Glühen mit Quecksilberoxyd wie Chlormagnesium zersetzt wird. Platin- wie Porcellantiegel werden hierbei stark angegriffen. Anderseits wird Chlormagnesium in wässeriger Lösung mit Quecksilberoxyd wiederholt bei 100° eingedampft nur unvollständig zersetzt, so dafs auf diesem Wege die Trennung beider Basen nicht gelingt. Mallet findet dagegen, dafs die Trennung des Lithions von Magnesia durch Ausfällen der letzteren mit Barytwasser oder Kalkmilch in der Siedehitze und Wägung des Lithions als schwefels. Salz genaue Resultate gebe.

(1) J. pr. Chem. LXXI, 249. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIII, 427; XXIV, 187; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 188.

Molybdän. D. K. Tuttle (1) giebt an, dafs bei quantitativen Bestimmungen von Molybdän (durch Ausfällung als Schwefelmolybdän und Erhitzen im Wasserstoffstrom zur Ueberführung in MoS_2) die sonst nur schwierig zu bewerkstelligende vollständige Fällung fast augenblicklick stattfinde, wenn man in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Schwefelmolybdäns in Schwefelammonium metallisches Zink bringe. In kurzer Zeit sei das Schwefelmolybdän völlig ausgeschieden und liefere ein farbloses Filtrat.

Chrom. E. W. Hilgard (2) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Chroms mit Hülfe des Löthrohrs. Es besteht im Wesentlichen in der Ueberführung des Chroms der Verbindung in Chromsäure, durch Schmelzen mit Salpeter und Erhitzen des verdampften wässerigen Auszugs mit concentrirter Schwefelsäure und zweifach-schwefels. Kali, bis sich Dämpfe von Schwefelsäure entwickeln. Nach dem Behandeln der Masse mit Wasser bleibt ein grünes Pulver von wasserfreiem Chromalaun, welches durch Glühen in ein Gemenge von Chromoxyd und schwefels. Kali übergeht, aus dessen Gewicht Hilgard das des Chromoxyds berechnet.

Arsen. Blondlot (3) hat nachgewiesen, dafs sich bei der zum Zweck der Aufsuchung von Arsen in gerichtlichen Fällen vorgeschlagenen Zerstörung der organischen Substanz durch concentrirte Schwefelsäure Schwefelarsen bilde, welches der Kohle nicht durch heifses Wasser, wohl aber durch verdünntes Ammoniak entzogen werden könne, worauf bei toxicologischen Untersuchungen Rücksicht zu nehmen ist.

Enthält eine Legirung oder Mischung auf 90 oder 100 Th. Kupfer nur 1 Th. Arsen, so gelingt nach Bloxam die Scheidung der gefällten Schwefelverbindungen mit Schwe-

(1) Inaugural-Dissertation (Göttingen, 1857), 19. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIV, 387. — (3) Compt. rend. XLIV, 1222; Instit. 1857, 199; J. pharm. [3] XXXII, 117; Cimento VI, 172.

felkalium oder Schwefelammonium nicht mehr. Field (1) zeigt nun, dafs man in einem solchen Fall selbst aus sehr stark saurer Lösung das Kupfer durch Oxalsäure als oxals. Kupferoxyd ausfällen könne. In dem Filtrat entsteht auf Zusatz von Schwefelammonium nur ein geringer Niederschlag von Schwefelkupfer, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält alles Arsen, fällbar durch Säuren als Schwefelarsen. Es ist so noch nachweisbar bei dem Verhältnifs von 0,2 Th. Arsen auf 100 Th. Kupfer. Da das oxals. Kupferoxyd so leicht trübe durchs Filter geht, so fügt Field zuerst Ammoniak zu bis zur Fällung von Kupferoxyd, dann oxals. Ammoniak bis zur Wiederauflösung; Salpetersäure oder Salzsäure schlägt dann aus dieser Lösung leicht filtrirbares oxals. Kupferoxyd nieder.

Arsen.

Ausmittelung von Arsen und Antimon.

Sicherer (2) theilt mit, dafs man in England zur Ermittelung von Antimon und Arsen in gerichtlichen Fällen sich der Fällbarkeit dieser Metalle durch Kupfer bediene und die abgeschiedenen Metalle in Oxyde verwandele, sei es durch Schmelzen mit salpeters. Natron, nach Taylor, oder durch Behandeln mit übermangans. Kali und Aetzkali, nach Odling, oder durch Erhitzen in einer Glasröhre unter Luftzutritt, nach H. Watson. Sicherer schlägt zu diesem Zwecke vor, das Kupfer sammt dem Antimon mit verdünnter Kalilauge unter öfterer Berührung mit der Luft so lange zu kochen, bis alles Antimonoxyd gelöst ist, und die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu fällen, wo reines Schwefelantimon niederfalle, während das als Arsensäure vorhandene Arsen sich erst nach dem Filtriren des Schwefelantimons, bei mehrstündigem Stehen des Filtrats, als Schwefelarsen abscheide.

Tellur.

Kobell (3) benutzt das Verhalten der Schwefelsäure zum Tellur als Kennzeichen der Tellurerze. Man erwärmt

(1) Chem. Gaz. 1857, 313; J. pr. Chem. LXXII, 183; Dingl. pol. J. CXLVI, 133. — (2) Dingl. pol. J. CXLV, 441; Chem. Centr. 1857, 880. — (3) Berichte d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. 1857, Nr. 37, 302; J. pr. Chem. LXXI, 151; Chem. Centr. 1857, 685.

das Mineralpulver in einer Proberöhre mit concentrirter Schwefelsäure, wo Gediegen-Tellur, Sylvanit und Tetradymit die Säure gleich bei der ersten Einwirkung der Wärme roth färben; bei stärkerem Erhitzen verschwindet die Farbe wieder. Vermischt man die rothe Flüssigkeit mit Wasser, so entfärbt sie sich unter Ausfällung von schwärzlich-grauem Tellur. — Nagyagit oder Blättererz bilden mit concentrirter Schwefelsäure eine trübe bräunliche Flüssigkeit, welche beim Stehen hyacinthfarbig wird und mit Wasser ebenfalls eine Fällung von Tellur giebt.

Zinn.

Schlagdenhauffen (1) schlägt vor, den Zinngehalt einer mit Salzsäure angesäuerten Zinnchlorürlösung durch Titrirung mit übermangans. Kali, statt des von Penny (2) empfohlenen sauren chroms. Kali's, zu ermitteln.

Trennung von Zinnoxyd und Kieselsäure.

Nach J. Khittel (3) gelingt die Trennung von Zinnoxyd und Kieselsäure durch Schmelzen des gewogenen Gemenges mit 3 Th. kohlens. Kali-Natron, Auslaugen mit Wasser, wo ein Theil Zinnoxyd ungelöst bleibe, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure, Abfiltriren von etwas ausgeschiedener Kieselsäure und Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff. Den in Lösung gebliebenen Theil der Kieselsäure scheidet man wie gewöhnlich ab. Enthält das Gemenge von Kieselerde und Zinnoxyd auch Gold, so ist nach Khittel (4) das bei obigem Verfahren durch Behandlung der mit dem kohlens. Alkali geschmolzenen Masse mit Wasser ungelöst bleibende, goldhaltige Zinnoxyd mit trockenem Chlorgas in einer Kugelröhre zu erhitzen und das zurückbleibende in Königswasser gelöste Gold mit Oxalsäure auszufällen.

Prüfung von Zinnerzen.

Zur Prüfung von Zinnerzen verfährt A. Levol (5) in folgender Weise : 5 Grm. des fein geriebenen Erzes wer-

(1) J. pharm. [3] XXXI, 96. — (2) Jahresber. f. 1851, 633 und f. 1854, 730. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 542. — (4) Chem. Centr. 1857, 929. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLIX, 87; Dingl. pol. J. CXLIII, 268.

den mit Königswasser in der Siedehitze behandelt, der ausgewaschene und geglühte Rückstand mit 1 Grm. Zuckerkohle gemengt und mit noch $^1/_2$ Grm. Kohle bedeckt in einem kleinen Porcellantiegel durch viertelstündiges Erhitzen im Muffelofen reducirt. Durch Behandlung mit Königswasser entzieht man nun der vollständig reducirten Masse das Zinn, welches durch reines Zink ausgefällt und nach vorherigem Schmelzen mit Cyankalium gewogen wird. Durch Glühen des ungelösten Theils erhält man die beigemengte Gangart. In der durch das erste Auskochen mit Königswasser erhaltenen Flüssigkeit werden die darin enthaltenen Substanzen wie gewöhnlich bestimmt. Will man das Zinn, nach vorläufiger Behandlung des Erzes mit Königswasser, durch Schmelzung unmitttelbar bestimmen, so erhitzt man den Rückstand von 10 bis 20 Grm. Erz mit Holzkohle, wie oben angegeben, und fügt nach $^1/_4$ Stunde $1^1/_2$ Th. gepulvertes Cyankalium zu, wodurch nach 5 Minuten in der Kirschrothglühhitze das Zinn zu einem einzigen Korn zusammenschmilzt. Cyankalium allein oder gleichzeitig mit Kohle angewendet bewirkt zwar auch das völlige Schmelzen des Zinns zu einem Korn, es findet aber stets ein Verlust statt.

Prüfung von Zinnerzen.

W. Stein (1) giebt bezüglich der Trübung, welche in einer bleihaltigen Schwefelsäure durch Salzsäure entsteht, an, dafs der sich ausscheidende Körper nicht stets Chlorblei sei, wie Löwenthal (2) und Bolley (3) aus ihren Versuchen schliefsen, sondern hauptsächlich aus schwefels. Bleioxyd bestehe. Sofern aufser Salzsäure auch Salpetersäure, Essigsäure und selbst reines Wasser, mit bleihaltiger Schwefelsäure geschichtet, eine ähnliche Trübung bewirken, glaubt Stein, dafs die Schwefelsäure einfach durch Wasseraufnahme die Fähigkeit verliere, das schwefels. Bleioxyd aufgelöst zu halten.

Blei.

(1) Aus dem Polytechn. Centralbl. 1857, 1112 in Dingl. pol. J. CXLV, 393. — (2) Jahresber. f. 1853, 680. — (3) Jahresber. f 1854, 738.

Eisen.

Ueber die Anwendbarkeit der Eisenbestimmung nach dem Verfahren von Fuchs, bezüglich deren schon frühere sich widersprechende Angaben von J. Löwe und J. R. Brant (1) vorliegen, sind neuerdings von E. Ebermayer (2), von J. Löwe (3) und von Chr. A. König (4) Versuche angestellt worden. Während Ebermayer die Genauigkeit der damit zu erlangenden Resultate bezweifelt, zeigen Löwe und König, dafs dieselbe allen Anforderungen genüge, wenn alle zu ihrer Ausführung erforderlichen und von beiden Chemikern auch ausführlich erörterten Bedingungen erfüllt werden.

Trennung von Eisen und Mangan.

Fr. Field (5) empfiehlt zur Trennung des Eisens vom Mangan, die ersteres Metall als Oxyd enthaltende Lösung mit Bleioxyd oder kohlens. Bleioxyd zu kochen, wo alles Eisenoxyd gefällt werde. Aus der Flüssigkeit entferne man das gelöste Blei am zweckmäfsigsten durch Zusatz von schwefels. Natron vor dem Abfiltriren des Eisenoxyds, und sodann durch Schwefelwasserstoff nach dem Filtriren. Da aus einer Eisenoxyd und Manganoxydul enthaltenden Lösung ersteres vollständig und manganfrei durch Erhitzen der nahezu neutralen Flüssigkeit gefällt werden kann, so ist die Anwendung von Bleioxyd zu diesem Zweck selbst in dem Fall überflüssig, wo es sich nicht um die Bestimmung des Eisenoxydes handelt.

Mangan.

Erhitzt man nach Barreswil (6) syrupförmige Phosphorsäure oder ein saures phosphors. Salz mit Manganhyperoxyd zum Schmelzen, so entwickelt sich Sauerstoff und die Masse färbt sich um so intensiver violett, je mehr Mangan vorhanden ist. Mit Manganoxydulsalz bleibt die

(1) Jahresber. f. 1854, 732. — (2) J. pr. Chem. LXX, 143; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 750. — (3) J. pr. Chem. LXXII, 28; Dingl. pol. J. CXLVII, 114. — (4) J. pr. Chem. LXXII, 36. — (5) Chem. Gaz. 1857, 374; Dingl. pol. J. CXLVI, 315. — (6) Compt. rend. XLIV, 677; Instit. 1857, 114; J. pharm. [3] XXXI, 342; J. pr. Chem. LXXI, 317; Chem. Centr. 1857, 449.

Masse farblos, die violette Farbe entsteht aber auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure oder eines salpeters. Salzes zur Phosphorsäure und darauf folgendes Erhitzen. Mit einem chlors. Salze entsteht die von phosphors. Manganoxyd herrührende Farbe nur vorübergehend. Arsensäure verhält sich gegen die Manganverbindungen wie die Phosphorsäure, nur mit dem Unterschied, daſs das arsens. Salz in höherer Temperatur zersetzt wird. Barreswil benutzt dieses Verhalten zur analytischen Nachweisung der Oxyde des Mangans, sowie salpeters., chlors., phosphors. und arsens. Salze. Das Verfahren ergiebt sich aus obigen Andeutungen von selbst.

Mangan; Nickel; Kobalt; Zink.

A. Terreil (1) theilt einige Beobachtungen über das Verhalten von Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Zinksalzen mit, welche in analytischer Beziehung zu beachten sind. Reine Manganoxydulsalze geben mit Schwefelammonium einen fleischrothen, im Ueberschuſs des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Enthält aber das Mangansalz Ammoniaksalz, so ist der Niederschlag schmutzig-weiſs, um so mehr, je gröſser die Menge des Ammoniaksalzes. Enthält die Flüssigkeit auſser Ammoniaksalzen noch freies Ammoniak, so ist der Niederschlag schwefelgelb. Alle diese Niederschläge werden an der Luft braun. Die davon abfiltrirten Flüssigkeiten hinterlassen beim Abdampfen einen Rückstand, welcher um so mehr Mangan enthält, je gröſser die Menge des Ammoniaksalzes und je höher die Schweflungsstufe des Fällungsmittels. Vermischt man ein Manganoxydulsalz mit dem 60fachen Gewicht Salmiak, so wird bei überschüssigem Ammoniak das Mangan nicht mehr durch Schwefelammonium gefällt. Versetzt man ein überschüssiges Ammoniak enthaltendes Nickelsalz mit 2 bis 3 Tropfen Schwefelammonium, so entsteht ein brauner, sich sogleich wieder mit brauner Farbe lösender Niederschlag. Daſs

(1) Compt. rend. XLV, 652; Instit. 1857, 366; J. pharm. [3] XXXII, 383; J. pr. Chem. LXXIII, 481.

Schwefelnickel sich mit brauner Farbe in Schwefelammonium löst, ist eine längst bekannte Thatsache. Nach Terreil werden auch Kobalt- und Zinksalze bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak nur unvollständig durch Schwefelammonium gefällt; bei Gegenwart von Kobalt soll das Filtrat braun sein, was wohl von einem Nickelgehalt des angewendeten Kobaltsalzes herrührt. Eine durch Fällung eines violetten Chromoxydsalzes mit Ammoniak in der Kälte erhaltene Chromoxydlösung giebt mit Schwefelammonium keinen Niederschlag.

Kobalt.

Versetzt man, nach Pisani (1), eine Nickel und Kobalt und wenig Eisenoxyd enthaltende Lösung mit überschüssigem Ammoniak, so fällt mit dem Eisenoxyd stets etwas Kobalt nieder. Löst man den Niederschlag in Salzsäure und fügt wieder Ammoniak zu, so geht das Kobalt allein in Lösung. Eine viel Ammoniaksalz enthaltende ammoniakalische Kobaltlösung wird in der Kälte durch Kali nicht gefällt, wohl aber das Nickel. Pisani benutzt dieses Verhalten zur Trennung beider Metalle, so wie zur Erkennung von wenig Nickel neben viel Kobalt.

Prüfung von Zinkerzen.

Bezüglich der Anwendbarkeit des von Schaffner (2) beschriebenen Verfahrens zur volumetrischen Bestimmung des Zinks in Zinkerzen giebt Barreswil (3) an, daſs man damit recht brauchbare Resultate erhalte, vorausgesetzt, daſs der Versuch stets unter denselben Bedingungen ausgeführt werde. Er wirft gegen Ende des Versuches eine kleine, mit Eisenchlorid getränkte Kapelle aus Biscuit, wie sie zu Löthrohrversuchen dienen, in die siedende Flüssigkeit, und erkennt an der in Braun übergehenden Farbe derselben den Moment, wo das Schwefelnatrium im Ueberschuſs zugefügt ist. Um die durch vorhandenes Mangan eintretenden Störungen zu beseitigen, fügt Barreswil

(1) In der S. 572 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1856, 745. — (3) J. pharm. [3] XXXII, 431; Dingl. pol. J. CXLVII, 112; J. pr. Chem. LXXIII, 414.

nach dem Ammoniak etwas Chlorwasser zu, wodurch das andernfalls wie Zink sich verhaltende Mangan mit dem Eisenoxyd ausgefällt wird.

Trennung von Zink und Cadmium.

C. Aubel und G. Ramdohr (1) benutzen das S. 572 besprochene Verhalten der Metalloxyde gegen Weinsäure in alkalischer Lösung in der Siedehitze, zur Trennung des Cadmiumoxyds vom Zinkoxyd. Ersteres wird unter diesen Umständen gefällt, das Zinkoxyd nicht. Man versetzt die neutrale Lösung beider Metalle mit hinreichend Weinsäure und dann mit Natronlauge bis zur deutlichen alkalischen Reaction, verdünnt mit viel Wasser und kocht einige Stunden lang. Aubel und Ramdohr geben an, dafs die Trennung beider Metalle auf diesem Wege schärfer sei, als mittelst Schwefelwasserstoff; die von ihnen mit bekannten Gewichten ausgeführten Analysen gaben sehr annähernde Resultate. — Auch zur Nachweisung des Cadmiums bei Anwesenheit von Kupferoxyd, welches nicht gefällt wird, empfehlen die genannten Chemiker dieses Verfahren.

Kupfer.

E. O. Brown (2) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers, welches sich einerseits auf die Umsetzung von Kupferoxydsalz mit Jodkalium nach der Gleichung $2(CuO, SO_3) + 2 KJ = 2(KO, SO_3) + Cu_2J + J$, und andererseits auf die Umsetzung von unterschwefligs. Natron mit Jod nach der Gleichung $2(NaO, S_2O_2) + J = NaJ + NaO, S_4O_5$ gründet. Man löst die zu untersuchende Legirung (10 Gran) in verdünnter Salpetersäure, kocht bis zum Verschwinden der salpetrigen Säure, verdünnt mit etwas (1 Unze) Wasser und fügt kohlens. Natron zu, bis ein Theil des Kupfers gefällt ist. Man übersättigt nun mit Essigsäure, fügt (etwa 60 Gran) Jodkalium und dann so viel von einer titrirten Lösung von unterschwefligs. Natron zu, bis der gröfsere Theil des Jods verschwunden ist, was man an der Umwandlung der Farbe

(1) In der S. 572 angef. Abhandl. — (2) Chem. Soc. Qu. J. X, 65; J. pr. Chem. LXXII, 369; J. pharm. [3] XXXII, 365.

Kupfer. der Flüssigkeit von Braun in Gelb erkennt. Nun wird klare Stärkelösung und dann vorsichtig unterschwefligs. Natron zugesetzt, so lange noch eine Reaction stattfindet. Läſst man die Tropfen des unterschwefligs. Natrons mitten in die bewegte Flüssigkeit fallen, so zeigen sich hellere Streifen, so lange noch Jod vorhanden ist. Man erhält so, nach Brown's Angabe, noch genügende Resultate, wenn die Menge des verbrauchten Jodkaliums nicht kleiner ist, als das sechsfache Gewicht des zu bestimmenden Kupfers. Es ist einleuchtend, daſs das Jodkalium frei von Jodsäure und die Essigsäure frei von schwefliger Säure sein muſs. Im Uebrigen ist eine gröſsere oder geringere Verdünnung der Flüssigkeit ohne Einfluſs auf die Resultate, wohl aber zeigen sich Differenzen in warmen Flüssigkeiten. Die Gegenwart von kleinen Mengen Blei, Eisen oder Zink ist ohne Einfluſs; gröſsere Mengen von Blei oder Eisen scheidet man zweckmäſsig vorher ab, sofern der gelbe Niederschlag von Jodblei und die rothe Lösung des essigs. Eisenoxyds die Sicherheit in der Erkennung der beendigten Wirkung des unterschwefligs. Natrons erschweren. Mit Kanonenmetall erhielt Brown Resultate, welche den Kupfergehalt auf $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ pC. genau gaben. — Bezüglich der Methode der Kupferbestimmung von Pelouze (1) giebt Brown an, daſs dieselbe nur dann annähernde Resultate gebe, wenn mit gleichen Mengen Kupfer und unter genau gleichen Bedingungen der Versuch angestellt werde. Es sei schwierig, den Punkt zu treffen, wo die blaue Farbe verschwindet und kurze Zeit nach der Entfärbung werde die Flüssigkeit beim Umschütteln jedesmal wieder blau. Brown schlieſst aus seinen Versuchen, daſs ein Theil des Kupferoxysulfurets auf Kosten des in Lösung befindlichen und in die Oxydulform übergehenden Kupferoxydsalzes oxydirt werde; die farblose ammoniakalische Kupferoxydullösung wird dann beim Schütteln durch Sauerstoffaufnahme wieder blau.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 975.

Er glaubt ferner, daſs der Schwefel des Schwefelnatriums theilweise in unterschweflige Säure oder eine andere Sauerstoffsäure des Schwefels übergehe, wodurch ebenfalls die Wirkung des Schwefelnatriums eine veränderliche werde.

Trennung von Kupfer und Zink.

Cr. Calvert (1) hat eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Zinks gegen Schwefelwasserstoff in verdünnten und schwach oder stark angesäuerten Lösungen angestellt, deren Ergebnisse mit den Angaben von Rivot und Bouquet (2) übereinstimmen, wonach die Trennung des Kupfers vom Zink auf diesem Wege stets ungenau ist, während Spirgatis (3) fand, daſs in stark angesäuerten Lösungen das Zink nicht gefällt werde. Calvert erhielt befriedigende Resultate nach der von Flajolot (4) zur Trennung beider Metalle empfohlenen Methode, durch Fällung des Kupfers mittelst unterschwefligs. Natrons als Kupfersulfür, oder mittelst Jod und schwefliger Säure als Kupferjodür. — Vergl. auch die Angaben von Martin (5).

Silber.

Den Vorschlag von Levol (6), beim Probiren von gold- und zinnhaltigem Silber statt Salpetersäure Schwefelsäure als Auflösungsmittel zu nehmen, modificirt A. Mascazzini (7) dahin, daſs er empfiehlt, die für die Probe eingewogene Legirung (von kupferreichem, zinn-, zink-, blei-, und antimonhaltigem güldischem Silber) zuerst mit sehr wenig Salpetersäure zu digeriren, dann mit der entsprechenden Menge von concentrirter Schwefelsäure zum Sieden zu erhitzen, bis sich das Gold abgeschieden habe, dann mit Wasser zu verdünnen und die Fällung mit Chlornatriumlösung vorzunehmen. Nur bei bedeutenden Beimengungen von

(1) Aus dem Report of the 25 Meeting of the British Assoc., Not. and Abstr., 1855, 51 in J. pr. Chem. LXXI, 155. — (2) Jahresber. f. 1851, 636. — (3) Jahresber. f. 1852, 788. — (4) Jahresber. f. 1853, 678. — (5) Jahresber. f. 1856, 720. — (6) Jahresber. f. 1855, 818. — (7) Aus der Oester. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1857, Nr. 7 in Chem. Centr. 1857, 299.

Silber. Blei, Zinn oder Antimon biete das Verfahren Schwierigkeiten.

Zur Bestimmung des Silbers in silberhaltigem Bleiglanz behandelt Ch. Mène (1) 20 Grm. des letzteren fein gepulvert mit heifser verdünnter Salpetersäure, bis alles Blei gelöst ist. Das Filtrat wird mit überschüssigem Ammoniak gefällt, von neuem filtrirt, der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und die Flüssigkeit mit Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert. Das ausgeschiedene Chlorsilber wird gewogen.

G. J. Mulder (2) machte ausführliche Mittheilung über die Bestimmung des Silbers auf nassem Wege, auch bei Anwesenheit von anderen, gewöhnlich nicht damit legirten Metallen, unter Beschreibung des von ihm angewendeten Apparats.

Gold. Das Verfahren zum Probiren des Goldes, wie es aus den bei der allgemeinen Münzconferenz in Wien gepflogenen Berathungen hervorging, und welches auf allen deutschen Münzstätten eingeführt werden soll, ist ausführlich beschrieben worden (3).

Weinsäure und Citronsäure. J. Spiller (4) hat gefunden, dafs ein selbst 10 pC. betragender Gehalt von Weinsäure in der Citronsäure nach dem gewöhnlichen Verfahren — Ausfällen der Weinsäure mit einem Kalksalz in der Kälte — nicht entdeckt werden könne, es gelinge diefs aber, indem man der concentrirten Lösung beider Säuren essigs. Kali und dann das gleiche Vol. starken Alkohol zufüge; beim Rühren mit einem Glasstabe falle Weinstein nieder. Umgekehrt lasse sich wenig Citronsäure in viel Weinsäure nachweisen, indem man letztere wie eben angegeben entfernt, das alkoholische

(1) Compt. rend. XLV, 484; Dingl. pol. J. CXLVI, 208; J. pr. Chem. LXXIII, 115. — (2) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen d. G. J. Mulder, I (1857), 1. — (3) Dingl. pol. J. CXLIV, 41; Chem. Centr. 1857, 807 (aus dem Kunst- und Gewerbeblatt f. Bayern, 1857, 139.) — (4) In der S. 569 angef. Abhandl.

Filtrat sodann verdampft und den Rückstand mit einem Ueberschufs an Chlorcalcium in der Siedehitze wie gewöhnlich behandelt.

Pikrinsäure.

Das von J. Pohl (1) angegebene Verfahren zur Entdeckung einer Verfälschung von Bier mit Pikrinsäure empfiehlt J. Otto (2) als einfach und sicher. Man läfst weifses Wollengarn (Vicognegarn) 24 Stunden lang ohne Erwärmung in dem Bier liegen, spült es dann ab und drückt es zwischen Fliefspapier aus. Der wollene Faden erscheint rein gelb gefärbt, wenn das Bier Pikrinsäure enthält. $^1/_{400000}$ der Säure läfst sich so mit Sicherheit im Biere auffinden. In reinem Bier nimmt das Wollengarn nur einen bräunlichgrauen Schein an. Reines Wasser, welches 1 Milliontel Pikrinsäure enthält, färbt das Wollengarn in 24 Stunden für sich nicht, wohl aber nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure.

Blausäure.

O. Henry d. j. und E. Humbert (3) empfehlen zur Nachweisung von Blausäure in gerichtlichen Fällen, die verdächtige Substanz mit wenig Salzsäure zu destilliren, das Destillat mit salpeters. Silberoxyd zu fällen und den getrockneten Niederschlag in einer Probirröhre mit etwas Jod (oder Brom) zu erhitzen, wo sich, wenn Cyansilber vorhanden war, im kälteren Theil der Röhre weifse Krystalle von Jod- oder Bromcyan bilden. Das käufliche Jod wäre vorher auf einen etwaigen Gehalt an Jodcyan zu prüfen. (Vergl. S. 580 die Prüfung auf Jod.)

Organische Basen im Allgemeinen.

Sonnenschein (4) hat gefunden, dafs die von ihm als Reagens auf Ammoniak in Vorschlag gebrachte Phosphormolybdänsäure (5) sich gegen andere stickstoffhaltige

(1) Jahresber. f. 1854, 752. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 67; Dingl. pol. J. CXLVI, 434; J. pr. Chem. LXXI, 252; Chem. Centr. 1857, 560. — (3) J. pharm. [3] XXXI, 171; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 587. — (4) Ann. Ch. Pharm. CIV, 45; J. pr. Chem. LXXI, 498; Chem. Centr. 1858, 59; J. pharm. [3] XXXIII, 158. — (5) Jahresber. f. 1852, 724.

Organische Basen im Allgemeinen.

Basen fast ohne Ausnahme ähnlich verhält. Zur Darstellung der Phosphormolybdänsäure giebt er folgende, mit der früheren im Wesentlichen übereinstimmende Vorschrift: Man fällt molybdäns. Ammoniak mit gewöhnlichem phosphors. Natron, und erwärmt den gut ausgewaschenen, in Wasser suspendirten gelben Niederschlag mit kohlens. Natron bis zur völligen Auflösung. Diese wird zur Trockne verdampft, geglüht und bei theilweiser Reduction der Molybdänsäure nach dem Befeuchten mit Salpetersäure nochmals geglüht. Nun wird die trockene Salzmasse mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zugefügt und dann mit so viel Wasser vermischt, dafs aus 1 Th. der trockenen Salzmasse 10 Th. Lösung entstehen. Das goldgelbe Filtrat bewahrt man vor Ammoniak geschützt auf. Versetzt man diese Lösung mit Ammoniak oder irgend einer künstlichen oder natürlichen organischen Base, oder mit einem Salz derselben, so entstehen in den meisten Fällen flockige, mehr oder weniger gelbe Niederschläge, die sich im Allgemeinen dem phosphormolybdäns. Ammoniak ähnlich verhalten. Sie sind in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren, mit Ausnahme der Phosphorsäure, bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich oder schwer löslich; am unlöslichsten in verdünnter Salpetersäure. Concentrirte Salpetersäure löst sie theilweise beim Kochen zu einer klaren, beim Erkalten sich wieder trübenden Flüssigkeit. Aehnlich verhält sich Essigsäure; die Lösungen der Niederschläge in heifser Oxalsäure, Weinsäure oder Citronsäure (mit welch letzterer leicht Reduction der Molybdänsäure eintritt) trüben sich nicht beim Erkalten. In ätzenden, kohlens., bors. und phosphors. Alkalien sind die Niederschläge, meist unter Abscheidung der Base, leicht löslich, schwieriger in weins. und essigs. Alkali. Auch alkalische Erden, Silberoxyd, Bleioxyd, oder ihre kohlens. Salze zersetzen die Niederschläge bei längerer Einwirkung unter Bildung eines phosphormolybdäns. Erd- oder Metalloxydsalzes und Abscheidung der Base, wodurch ein gutes

Organische Basen im Allgemeinen.

Mittel zur Trennung der letzteren geboten ist. Die Niederschläge entstehen noch bei sehr grofser Verdünnung; so erzeugt 0,000071 Grm. Strychnin in 1 CC. des gelösten Reagens noch einen sehr deutlichen Niederschlag. Die meisten stickstofffreien organischen Verbindungen, wie Digitalin, Mekonin, geben keine Niederschläge; andere zu den Farbstoffen gezählte Körper geben zwar Niederschläge, welche aber leicht von den durch Basen hervorgebrachten zu unterscheiden sind. Stickstoffhaltige Säuren, wie Blausäure, Hippursäure und Harnsäure, auch Harnstoff, Asparagin und Sinapolin verhalten sich gegen das Reagens indifferent (1). — Gestützt auf eine Anzahl von Versuchen mit Samen von *Colchicum autumnale*, Krähenaugen, Opiumtinctur und mit animalischen Substanzen gemengtem Strychnin, empfiehlt Sonnenschein folgenden Weg zur Aufsuchung organischer Basen : Das Gemenge wird mit Wasser, welches mit Salzsäure stark angesäuert worden ist, wiederholt ausgezogen, der Auszug bei 30° zum Syrup verdampft, dann mit Wasser verdünnt, und nach mehrstündigem Stehen an einem kühlen Ort filtrirt. Das Filtrat wird mit Phosphormolybdänsäure im Ueberschufs versetzt, der Niederschlag filtrirt, mit Wasser, dem etwas Phosphormolybdänsäure und Salpetersäure zugesetzt worden, ausgewaschen und noch feucht in einem Kolben mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt. Ammoniak oder andere flüchtige Basen werden beim Erhitzen ausgetrieben und in einem vorgelegten Salzsäureapparat aufgefangen. Der Rückstand im Kolben wird vorsichtig zur Trockene verdampft, nachdem vorher durch

(1) G. Gräfe (Arch. Pharm. [2] XCI, 282) findet, dafs der Niederschlag in einer ammoniakhaltigen Flüssigkeit nicht entstehe, wenn man nicht das Reagens zuerst zu der zu untersuchenden Flüssigkeit und dann Salzsäure zufüge; er bilde sich rasch und deutlich bei 1000facher, erst nach 24 Stunden aber bei 10000facher Verdünnung. Mit Harn, auch mit solchem, dem Ammoniaksalze zugefügt sind, bilde sich unter Reduction der Molybdänsäure eine blaue Flüssigkeit und ein flockiger, grünlicher Niederschlag.

Organische Basen im Allgemeinen.

Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt worden, und dann mit starkem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten bleibt die wenn nöthig weiter zu reinigende Base, mit welcher dann specielle Reactionen anzustellen sind.

Schwarzenbach (1) beschreibt das Verhalten einiger organischen Basen gegen Kaliumplatincyanür. Eine Lösung von essigs. Morphin erstarrt nach und nach damit zu einem Brei von dem milchs. Kalk ähnlichen, in Alkohol unlöslichen Krystallen; salpeters. Strychnin giebt nach einiger Zeit weifse, fadenartige, im polarisirten Lichte mit Farben spielende Krystalle. Schwefels. Chinin giebt damit einen reichlichen weifsen amorphen Niederschlag. — Der Verdampfungsrückstand von Harnsäure mit Salpetersäure wird durch Zusatz von Nicotin, Coniin oder Anilin, ähnlich wie durch Ammoniak, roth gefärbt, wefshalb Schwarzenbach glaubt, man könne diese Reaction bei Abwesenheit von Ammoniak zur Nachweisung der genannten Basen benutzen.

Strychnin.

J. E. de Vrij und E. A. van der Burg (2) haben die Empfindlichkeit einiger Reagentien auf Strychnin ermittelt. Mit zweifach-chroms. Kali oder Ferridcyankalium und concentrirter Schwefelsäure kann noch $^1/_{60000}$ eines Grans Strychnin nachgewiesen werden, sofern ein Tropfen einer Lösung von 1 Gran Strychnin in 60000 Gran Wasser nach vorsichtigem Verdampfen und Behandeln mit den genannten Reagentien deutliche Purpurfarbe hervorbringt. Mit jodhaltigem Jodkalium und Jodquecksilberkalium läfst sich $^1/_{50000}$ eines Grans Strychnin erkennen, wenn der die Base enthaltende Tropfen in einem Haarröhrchen mit dem Reagens gemischt wird. Gerbsäure zeigt $^1/_{25000}$, Chlorwasser, Schwefelcyankalium und neutrales chroms. Kali zeigen $^1/_{3000}$ eines Grans Strychnin an. Der durch jodhaltiges Jodkalium erzeugte Niederschlag ist braunroth und liefert in

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 422. — (2) Pharm. J. Trans. XVI, 448; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 548; J. pharm. [3] XXXI, 452.

Strychnin.

schwefelsäurehaltigem Weingeist gelöst Krystalle von schwefels. Jodstrychnin, welche das Licht polarisiren. Die Niederschläge durch Jodquecksilberkalium, Gerbsäure und Chlorwasser sind weifs, mit letzterem erst bei einem Ueberschufs und nach und nach entstehend. Die Niederschläge durch Schwefelcyankalium und chroms. Kali sind krystallinisch, ersterer weifs, letzterer schön gelb, mit concentrirter Schwefelsäure sogleich purpurroth werdend. Aus weiteren von ihnen angestellten Versuchen, bei welchen vorzugsweise die Methode von Stas befolgt wurde, schliefsen die genannten Chemiker, dafs man nach diesem Verfahren die ganze Menge von mit eiweifsartigen Materien gemischtem Strychnin wieder erhalten könne, dafs ferner das Strychnin in dem Körper nach dem Tode in dem Falle entdeckt werden könne, wenn es in einer zur Tödtung mehr als genügenden Menge vorhanden war, und dafs der die tödtliche Wirkung bedingende Theil in dem lebenden Körper wahrscheinlich zersetzt werde. In dem Harn von mit Strychnin behandelten Kranken liefs sich die Base nicht auffinden. — J. E. D. Rodgers und G. P. Girdwood (1) behaupten dagegen, von ihren eigenen Versuchen ausgehend, dafs das Strychnin, wenn es den Tod veranlafst habe, stets und unabhängig von dem Mageninhalt im Blute, den Organen und Geweben des Körpers wie auch im Harn aufgefunden werden könne, und dafs die Ansicht, das Strychnin werde bei seiner tödtlichen Wirkung zersetzt, sich lediglich auf Resultate nach unvollkommenen Methoden stütze. Das von ihnen befolgte Verfahren ist nun folgendes : Die zu prüfende Substanz wird mit verdünnter Salzsäure (1 Säure, 10 Wasser) digerirt, das Filtrat im Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Weingeist erschöpft, der Auszug wieder verdampft, die wässerige und filtrirte Lösung des Verdampfungsrückstandes mit Ammo-

(1) Pharm. J. Trans. XVI, 497; J. pharm. [3] XXXII, 58; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 549.

Strychnin. niak übersättigt und mit $^1/_2$ Unze Chloroform geschüttelt. Das mittelst der Pipette in eine Schale gebrachte Chloroform wird nun im Wasserbad verdunstet, der Rückstand zur Verkohlung organischer Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und nach einigen Stunden mit Wasser behandelt. Das Filtrat wird wieder mit Ammoniak übersättigt und mit 1 Drachme Chloroform geschüttelt. Dieses Verfahren wird wiederholt, so lange der Verdampfungsrückstand des Chloroforms noch durch Schwefelsäure verkohlt wird. Von der, einen reinen zur Prüfung geeigneten Rückstand gebenden Chloroformlösung bringt man, mittelst eines Haarröhrchens, Tropfen auf Tropfen an denselben Fleck einer erwärmten Porcellanschale und verdampft. Beträgt die Menge des Rückstandes $^1/_{2000}$ Gran oder mehr, so erhält man sichere Resultate durch Befeuchten des Flecks nach dem Erkalten mit concentrirter Schwefelsäure und Hinzufügen eines Stückchens zweifachchroms. Kali's. Ist der Rückstand aber geringer, so tritt auf diese Weise keine Färbung ein, wohl aber bei Zusatz von Schwefelsäure, welche mit Chromsäure schwach gelb gefärbt ist (1 Th. Chromsäure auf 500 Th. Schwefelsäure).

E. Prollius (1) empfiehlt, wie auch Rodgers und Girdwood, zur Nachweisung des Strychnins die Anwendung des Chloroforms. Die das Strychnin in Auflösung enthaltende saure Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, mit Chloroform geschüttelt, und letzteres, mit Weingeist gemischt, der Verdunstung überlassen, wo sich die Base krystallisirt abscheidet.

H. Schröder (2) kürzt das Verfahren von Stas zur Nachweisung organischer Basen in der Art ab, dafs er die Substanz unmittelbar mit kohlens. Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, um die Base frei und in Aether löslich

(1) Arch. Pharm. [2] LXXXIX, 168; Chem. Centr. 1857, 231. — (2) Dingl. pol. J. CXLIII, 318.

Strychnin.

zu machen, wiederholt mit Aether schüttelt und den abgegossenen Aether mit etwas Wasser und Schwefelsäure versetzt. Die wässerige saure, mit Aether noch gewaschene Flüssigkeit wird mit kohlens. Natron übersättigt, wiederholt mit reinem Aether geschüttelt und der abgegossene Aether in einer Glasschale verdunstet. Schröder erhielt in dieser Weise aus dem erbrochenen Mageninhalt einer Person, welche eine halbe Unze Krähenaugen verschluckt hatte, einen festen weifsen Rückstand von brucinhaltigem Strychnin; aus dem Harn einen leichten Anflug, welcher indessen genügte, die Reaction des Strychnins hervorzurufen.

R. Hagen (1) beschreibt die von ihm unter Gorup-Besanez' Leitung angestellten Versuche über die Erkennung des Strychnins bei Gegenwart von Zucker, Weinsäure oder Brechweinstein, deren Resultat schon im Jahresber. f. 1856, 757 (Note) mitgetheilt worden ist.

Morphin.

Fordos (2) empfiehlt zur Bestimmung des Morphins im Opium folgendes Verfahren. 15 Grm. in Scheiben zerschnittenes Opium werden mit 60 Grm. Wasser 24 Stunden lang macerirt, dann in einem Mörser zerrieben, auf ein kleines Filter gebracht und zuerst mit 15 Grm., dann noch mit je 10 Grm. Wasser nachgewaschen. Mit einem Drittel der erhaltenen Flüssigkeit ermittelt man nun die zur Fällung des Morphins erforderliche Menge Ammoniak, durch tropfenweises Zufügen aus der Bürette, bis die Flüssigkeit schwach nach Ammoniak riecht. Den beiden anderen (10 Grm. Opium entsprechenden) Dritteln des Auszugs fügt man das gleiche Vol. Alkohol von 85 pC. und dann doppelt so viel Ammoniak zu, als beim ersten Versuch verbraucht war. Ein geringer Ueberschufs des Am-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 159; J. pr. Chem. LXXIII, 58; Chem. Centr. 1857, 863. — (2) Compt. rend. XLIV, 1256; Instit. 1857, 206; J. pharm. [3] XXXII, 101; J. pr. Chem. LXXI, 335; Chem. Centr. 1857, 589.

Morphin.

moniaks bedingt die vollständigere Abscheidung des Morphins. Aus der Flüssigkeit setzen sich beim Schütteln und 2- bis 3tägigem Stehen feine, wenig gefärbte Nadeln von Narcotin und voluminösere gefärbte Prismen von Morphin ab. Die auf ein Filter gebrachten Krystalle werden mit 15 bis 20 CC. Alkohol von 40 pC. gewaschen, auf dem Trichter getrocknet und nun zuerst 10 CC. reiner Aether und dann in zwei Malen 10 bis 15 CC. Chloroform aufgegossen. In letzterem löst sich das Narcotin, aber nicht das Morphin. Zuletzt wird noch zur Entfernung des Chloroforms und Narcotins mit 15 CC. Aether nachgewaschen. Nach dem Trocknen wiegt man das Morphin.

L. Kieffer (1) beschreibt ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Morphins, welches sich auf die von ihm beobachtete Umsetzung der Base mit Ferridcyankalium unter Bildung von Ferrocyankalium gründet. Ein Aequivalent Morphin reducirt, nach Kieffer's Versuchen, ein Aeq. Ferridcyankalium in alkalischer Lösung; andere Bestandtheile des Opiums haben diese Eigenschaft nicht. Die Menge des Morphins ergiebt sich dann aus dem durch Titriren (mittelst unterschwefligs. Natrons, nach dem Zusatz von Jodkalium und Salzsäure) gefundenen Ueberschufs des Ferridcyankaliums. Da nach Kieffer die Mekonsäure, in alkalischer Lösung namentlich, ebenfalls einen Jodverbrauch bedingt, so hat man hierauf bei der Morphinbestimmung im Opium Rücksicht zu nehmen. Man zerreibt 1 Grm. Opium mit 1 Grm. Ferridcyankalium unter Zusatz von etwas Wasser sorgfältig und spült das Ganze unter Zusatz von 1 Grm. Chlorcalcium (zur Ausfällung der Mekonsäure) mit Wasser in einen Kolben, den man bis zu 150 CC. damit anfüllt. Zu 15 CC. des Filtrats (0,1 Grm. Opium entsprechend) fügt man 0,1 Grm. Jodkalium, Stärkekleister und überschüssige Salzsäure und dann aus der

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 271; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 55; Chem. Centr. 1857, 925; J. pharm. [3] XXXII, 455 u. 457.

Bürette unterschwefligs. Natron bis zur Aufhebung der Jodreaction. Die Lösung des unterschwefligs. Natrons ist so titrirt, dafs 1 CC. derselben 0,032933 Grm. ($^1/_{10000}$ Aeq.) Ferridcyankalium entspricht. — Morphin fällt nach Kieffer's Beobachtung aus einer Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak Kupferoxydhydrat, aus Silberoxyd-Ammoniak Silberoxyd, welches schon im zerstreuten Licht zu Metall reducirt wird. Er deutet darauf hin, dafs letzteres Verhalten ebenfalls zu einer volumetrischen Bestimmung des Morphins führen könne.

Milch.

J. Otto (1) hat Versuche angestellt, um zu ermitteln, in wie weit durch Prüfung der Milch mittelst der in Berlin angewendeten und von Mechanikus Dörffel verfertigten Milchwage eine Verdünnung mit Wasser festgestellt werden könne. Der Nullpunkt der Scala des Dörffel'schen Instruments (eines kleinen Aräometers) ist der Wasserpunkt, bei 12°,5 R.; der zwanzigste Grad entspricht einer Saccharometeranzeige von 9,5 Grad, also dem spec. Gew. = 1,0383. Unverfälschte Milchsorten (Morgenmilch, Abendmilch, Milch von neumilchenden und altmilchenden Kühen, bei einer Fütterung mit Kartoffelschlempe und Klee, Heu oder Stroh) zeigten, bei einem Gehalt an fixen Bestandtheilen (durch Eintrocknen von je 20 Grm. Milch mit Sand bei 85° ermittelt) von 11,5 bis 12,7 pC., an der Dörffel'schen Milchwage 16 bis 17,5 Grad, an dem Saccharometer 7,7 bis 8,3 Grade und ein spec. Gew. von 1,0310 bis 1,0334. Abgerahmte Milch zeigte, bei einem Gehalt von 10,7 bis 11,1 pC., an der Dörffel'schen Milchwage 17,7 bis 18,7 Grade, am Saccharometer 8,4 bis 8,8 Grade und ein spec. Gew. von 1,0338 bis 1,0355; verdächtige (mit Wasser verdünnte) Milch, bei einem Gehalt von 7,9 bis 9,5 pC., an der Dörffel'schen Milchwage 11,5 bis 13,5 Grade, am Saccharometer 5,4 bis

(1) Ann. Ch. Pharm. CII, 57; Dingl. pol. J. CXLIV, 308; J. pr. Chem. LXXI, 316; Chem. Centr. 1857, 558.

Milch. 6,4 Grade und ein spec. Gew. von 1,0216 bis 1,0257. Otto glaubt hiernach jede Milch, welche nicht wenigstens 14 Grade an der Dörffel'schen Milchwage zeige, als eine mit Wasser verdünnte betrachten zu können. Dafs ein geringeres spec. Gew. einem wirklich hohen Gehalt, wie bei rahmartiger Milch, entspreche, komme im Marktverkaufe nicht vor, und eine abgerahmte und durch Wasserzusatz wieder auf ein höheres spec. Gew. gebrachte Milch ist leicht an ihrer blauen Farbe zu erkennen.

C. Brunner (1) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Buttergehalts der Milch, welches in der Extraction der mit dem halben Gewicht Holzkohle vermischten Milch mit etwa der dreifachen Menge Aether durch Deplacirung in einer Glasröhre, Nachwaschen mit einer Mischung aus Aether und Alkohol, und Wägen des durch Verdampfen des Auszugs erhaltenen Rückstandes besteht.

Zucker. Rigaud und Städeler u. Krause hatten gefunden (2), dafs die Quantitäten Traubenzucker und Milchzucker, welche gleich viel Kupferoxyd zu Oxydul reduciren, sich wie 7 zu 10 verhalten; Boedeker (3) hatte dieses Verhältnifs hingegen wie 3 zu 4 (oder wie 7,5 zu 10) gefunden. H. Schiff (4) fand das erstere Verhältnifs bestätigt; 4 Versuche ergaben es ihm = 6,95 bis 7,10 zu 10, im Mittel = 7,04 zu 10. Er fand ferner Städeler's u. Krause's Angabe bestätigt, dafs die Fehling'sche Lösung, doch nur mehrere Wochen alte, durch verdünnte Weinsäurelösung reducirt wird; solche Fehling'sche Lösung konnte übrigens auch durch Essigsäure, Oxalsäure und die ganze Reihe der s. g. aromatischen Säuren zur Reduction gebracht werden, während Speichel, Blutserum, Galle und Magenschleimhaut eine solche Wirkung nicht

(1) Aus den Berner Mittheilungen 1857, December, Nr. 401 in Dingl. pol. J. CXLVII, 132; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 320; Chem. Centr. 1858, 329. — (2) Jahresber. f. 1854, 746. — (3) Jahresber. f. 1855, 819. — (4) Ann. Ch. Pharm. CIV, 330; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 314.

ausübten. Boedeker's Angabe, daſs auch Leucin die Reduction des Kupferoxyds in der alkalischen Lösung des weins. Salzes bewirke, fand Schiff nicht bestätigt.

Zucker im Harn.

Zur Prüfung von Harn auf einen Zuckergehalt vermischt R. Böttger (1) denselben mit dem gleichen Vol. einer Auflösung von kohlens. Natron (1 Th. krystallisirtes Salz, 3 Th. Wasser), sodann mit einer Messerspitze voll basisch-salpeters. Wismuthoxyd und erhitzt zum Sieden. Zeigt das Wismuthsalz nach dem Sieden die geringste Schwärzung oder Graufärbung, so ist Harnzucker bestimmt vorhanden. Weder die im Harn normal vorhandenen organischen Verbindungen, noch auch krystallisirter Rohrzucker zeigt dieses Verhalten, welches sich deſshalb auch zur Nachweisung von Traubenzucker im Rohrzucker eignet. — C. Grischow (2) beobachtete, daſs eiweiſsreicher Harn bei Anwendung dieser Probe das Wismuthoxyd bräunlichgrau färbe; Böttger (3) empfiehlt, in solchen Fällen den Eiweiſsgehalt des Harns vor der Prüfung auf Zucker durch Kochen abzuscheiden.

Blut.

R. Walther (4) theilt eine Zusammenstellung und eingehende Besprechung der verschiedenen in den letzten Jahren über Untersuchung von Blut publicirten Abhandlungen und Methoden mit.

Nach Brücke (5) erkennt man Blutflecken vollkommen sicher in folgender Weise: Von der Flüssigkeit, die man durch Ausziehen des Fleckens mit destillirtem Wasser erhalten hat, läſst man etwas, mit einigen Tropfen Chlornatriumlösung vermischt, unter der Luftpumpe über Schwefel-

(1) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1855-1856, 25; Dingl. pol. J. CXLIV, 368; J. pr. Chem. LXX, 432; Chem. Centr. 1857, 704; J. pharm. [3] XXXII, 371. — (2) Arch. Pharm. [2] XCI, 281; Chem. Centr. 1857, 719. — (3) Arch. Pharm. [2] XCIV, 162; Dingl. pol. J. CXLVIII, 317. — (4) Schmidt's Jahrb. der ges. Med. XCV, 3. — (5) Aus d. Wien. med. Wochenschr. durch d. Zeitschr. f. Natur- u. Heilkunde in Ungarn 1857, Nr. 36 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 277.

Blut. säure eintrocknen. Mittelst des Mikroscops überzeugt man sich nun, daſs in der eingetrockneten Masse Nichts vorhanden ist, was mit den von Teichmann beobachteten Blutkrystallen verwechselt werden könnte, übergieſst dann dieselbe mit Eisessig und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Nach Zufügung von einigen Tropfen Wasser bringt man das Uhrglas oder den auf Objectträgern vertheilten Inhalt desselben unter das Mikroscop, um die etwa gebildeten characteristischen Krystalle zu erkennen, die sich unter diesen Umständen stets bilden, wenn auch nur Spuren des Blutfarbstoffs vorhanden sind.

Eiweifs. F. Hoppe (1) theilt Beobachtungen mit über die Bestimmung von Albumin in Harn, Blutserum und Transsudaten mittelst des von Ventzke verbesserten Soleil'schen Polarisationsapparats. Er findet die durch das Albumin bewirkte Drehung der Polarisationsebene proportional der Concentration; das in einer Flüssigkeit enthaltene Albumin bewirke die Drehung fast eben so weit links, als ein gleicher Procentgehalt an Traubenzucker nach rechts.

Prüfung von Guano. O. L. Erdmann (2) hat gefunden, daſs nach der von Scheibler (3) beschriebenen Methode zur Prüfung des Guano keine genauen Resultate erhalten werden, so ferne sich bei starkem Erhitzen des Gemenges von Guano mit saurem chroms. Kali salpetrige Säure, bei schwachem Erhitzen ein nach Ammoniak riechendes Gas so wie Cyanammonium entwickelt (4). Zur Bestimmung des Ammoniakgehalts in dem Guano bedient sich Erdmann einer Modification des von Wöhler (5) angegebenen Verfahrens, durch welche das Gasvolumen selbst gemessen wird. Eine

(1) Aus Virchow's Arch. XI, 547 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCVII, 275. — (2) J. pr. Chem. LXXI, 209. — (3) Jahresber. f. 1855, 798. — (4) Reine Harnsäure liefert, nach O. L. Erdmann, mit saurem chroms. Kali erhitzt reichliche Mengen von Cyanammonium. Auch von Chlorkalk wird die Harnsäure theilweise, unter Entwickelung von Stickgas, zerlegt. — (5) Dessen pract. Uebungen 179.

Prüfung von Guano.

etwa $^1/_2$ Pfd. Wasser fassende (durch ein Gasleitungsrohr mit einem mit Wasser gefüllten und in CC. getheilten Cylinder communicirende) Flasche füllt man nicht ganz zur Hälfte mit einer Auflösung von gutem Chlorkalk, bringt dann 1 Grm. Guano (in geleimtes Papier fest eingewickelt) in dieselbe und bewirkt durch vorsichtiges Rütteln die Berührung des Guano mit der Flüssigkeit. In dem Mafse, als sich Gas entwickelt, hebt man den Cylinder, so dafs das Wasser innen und aufsen gleich hoch steht. Nach 2 bis 3 Stunden liest man das Gasvolum ab. Ein Gramm bester Guano giebt 70 bis 80 CC. Stickgas. Da auch die Harnsäure theilweise durch Chlorkalk zersetzt wird, so giebt dieses Verfahren nur annähernd richtige Resultate. Guano, welcher durch Kochen mit Kalilauge 10,5 pC. Ammoniak entwickelte, gab bei Behandlung mit Chlorkalk 12 pC., aber beim Glühen mit Natronkalk 14,4 pC. Ammoniak.

Das von Bobierre (1) beschriebene Verfahren zur raschen Bestimmung des Stickstoffs in Guano oder anderen Düngemitteln besteht im Wesentlichen in der Verbrennung der Substanz mit Natronkalk und Auffangen des Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure.

H. Ludwig (2) giebt eine ausführliche Mittheilung über das von ihm angewendete Verfahren zur qualitativen Ermittelung der Bestandtheile des Guano, und E. Baudrimont (3) hebt einige physikalische und chemische Eigenschaften hervor, welche bei Beurtheilung einer Guanosorte zu beachten sind.

---

(1) Compt. rend. XLV, 923; Instit. 1857, 410; Dingl. pol. J. CXLVII, 390; J. pr. Chem. LXXIII, 504. — (2) Aus der Zeitschr. f. deutsche Landwirthe 1857, 106 in Chem. Centr. 1857, 292. — (3) J. pharm. [3] XXXII, 277. —

Apparate.

Pisani (1) empfahl als Brennmaterial für Löthrohrlampen eine Mischung von Alkohol und Terpentinöl (2). Bolley (3) verglich die Heizkraft des Holzgases mit der des Weingeists für die Arbeiten in Laboratorien. Liebig (4) empfahl Gasbrenner aus Speckstein. Apparate zur Anwendung des Leuchtgases als Brennmaterial bei der organischen Analyse gaben an Babo (5) und J. Lehmann (6). Desaga (7) beschrieb einen Regulator zur Erzielung constanter Temperaturen mittelst Leuchtgas, nach der von Bunsen verbesserten Einrichtung Kemp's (8).

Die zu genaueren gasometrischen Versuchen dienenden Apparate hat Bunsen (9) beschrieben. Für Demonstrationsversuche mit Gasen beschrieb Fresenius (10) eine pneumatische Wanne und ein zum Ableiten schädlicher Gase dienendes s. g. Vertheilungsrohr.

Woulfe'sche Flaschen, die mit Röhren statt der Tubulirungen versehen sind, empfahl J. Löwe (11). Babo (12) beschrieb ein Glasventil, bei Destillationen das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus der Vorlage in die eintauchende Destillationsröhre zu verhüten.

(1) Compt. rend. XLV, 903; Instit. 1857, 414; Dingl. pol. J. CXLVII, 94. — (2) Diese Mischung wurde zu diesem Zwecke schon früher, z. B. von Winkelblech in dessen analytischer Chemie (1838), S. 26 empfohlen. — (3) Aus d. Schweiz. polytechn. Zeitschr. 1857, 17 in Dingl. pol. J. CXLIV, 158; Chem. Centr. 1857, 435. — (4) Ann. Ch. Pharm. CII, 180; Dingl. pol. J. CXLV, 114. — (5) Ber. über d. Verhandl. d. Gesellsch. f. Beförd. d. Naturw. zu Freiburg i. B., 1857, Nr. 22 u. 23. — (6) Ann. Ch. Pharm. CII, 180; Chem. Centr. 1857, 757. — (7) Dingl. pol. J. CXLIII, 342; Pharm. J. Trans. XVII, 28. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1850, 620. — (9) In der S. 567 angef. Schrift. — (10) J. pr. Chem. LXX, 217; Chem. Centr. 1857, 756. — (11) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1855-1856, 59; Dingl. pol. J. CXLIV, 347; ferner Dingl. pol. J. CXLVIII, 398. — (12) Ber. über d. Verh. d. Gesellsch. f. Beförd. d. Naturw. zu Freiburg i. B., 1857, Nr. 18; J. pr. Chem. LXXIII, 119.

Technische Chemie.

Metalle und Legirungen. Gold; Silber.

H. Vivian, B. G. Herrmann und W. Morgan (1) haben Verbesserungen des Kupferhüttenprocesses, besonders zur Gewinnung des Goldes und Silbers aus den Kupfererzen, sich patentiren lassen. Versuche über das Ausbringen der edlen Metalle aus den Erzen von Bodenmais im bayerischen Walde, welche Fuchs angestellt hatte, haben jetzt Veröffentlichung gefunden (2). Ueber das Ausziehen des Goldes und Silbers aus antimonhaltigen, kupferarmen Rohlechen mit Anwendung von kaltem Wasser machte F. Markus (3) Mittheilung; über Silberextraction, nach Versuchen von Marian, auch Patera (4). Wysocky (5) beschrieb die in der Petersburger Münze in Anwendung gebrachte Scheidung von Gold und Silber und die Affinirung des osmiumiridiumhaltigen Goldes nach Belozerow's Verfahren (das mit Osmiumiridium verunrei-

(1) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, Februar 1857, 118 in Dingl. pol. J. CXLIII, 437. — (2) Dingl. pol. J. CXLIV, 129; Chem. Centr. 1857, 402. — (3) Aus d. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1857, Nr. 42 in Dingl. pol. J. CXLVII, 95; Chem. Centr. 1858, 106. — (4) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1857, 886 in Chem. Centr. 1857, 492. — (5) Aus d. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1857, Nr. 26 in Dingl. pol. J. CXLVI, 47; Chem. Centr. 1857, 665.

nigte Gold wird davon durch Schmelzen getrennt, wo sich das schwerere Osmiumiridium unten ansammelt; vgl. Jahresber. f. 1855, 847). Nach R. Böttger (1) lassen sich silberne Gegenstände, die mit Schwefelsilber stark angelaufen sind, sehr rasch in der Art reinigen, dafs man sie mit Zink in Berührung in siedende gesättigte Borax- oder mäfsig concentrirte Aetzkalilösung eintaucht.

Eisen. M. Buchner (2) untersuchte den Kohlenstoff- und Siliciumgehalt verschiedener Roheisen. Der Gesammtgehalt an Kohlenstoff wurde ermittelt durch längeres Behandeln des Roheisens mit möglichst säurefreier Kupferchloridlösung und Verbrennen der ausgewaschenen, aus Kupfer und Kohlenstoff bestehenden Masse mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas; der als Graphit im Eisen enthaltene Kohlenstoff durch Lösen des Roheisens in Salzsäure und Verbrennen des mit siedendem Wasser, Kalilauge, Alkohol und Aether ausgewaschenen, Graphit und Silicium (3) enthaltenden Rückstands mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom. Die Resultate wâren :

	1)	*2*)	*3*)	*4*)	*5*)	*6*)	*7*)	*8*)	*9*)
Chem. geb. C. .	4,14	3,80	4,09	3,75	3,31	3,08	3,40	2,70	2,13
Graphit . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Si	0,01	0,01	0,26	0,27	Spur	0,15	0,14	0,10	0,10

	10)	*11*)	*12*)	*13*)	*14*)	*15*)	*16*)	*17*)	*18*)
Chem. geb. C. .	3,60	3,34	2,72	2,17	1,35	1,18	0,71	0,38	0,26
Graphit . . .	—	—	0,20	2,11	2,47	2,42	2,79	3,28	3,83
Si	0,66	0,10	0,26	0,09	0,70	0,66	1,53	1,62	0,59

1) Spiegeleisen von Vordernberg von ausgezeichnet krystallinischer Structur und grofsblätterigem Gefüge. 2) Spiegeleisen, vollkommen krystallinisch. 3) Spiegeleisen von Mosinz vón ausgezeichnet krystallinischem Gefüge. 4) Spiegeleisen von Eberstein in ganz characteristischen Stücken. 5) Luckiges Roheisen von Vordernberg, bläulichweifs, von strahlig körnigem Gefüge. 6) Luckiges Roheisen von Plons (Sanct-Gallen), den obigen ganz ähnlich, aus Rotheisenstein mit Holzkohlen erblasen. 7) Weifses Roheisen von Liezen (Obersteyermark), von strahligem Gefüge. 8) Weifses grelles Roheisen von Liezen, von mehr körniger Structur.

(1) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1855-1856, 24; Pogg. Ann. C, 658; J. pr. Chem. LXX, 431; Dingl. pol. J. CXLIII, 464. — (2) Wien. Acad. Ber. XXV, 231; J. pr. Chem. LXXII, 364; Dingl. pol. J. CXLVII, 288; Chem. Centr. 1858, 41. — (3) Vgl. S. 171.

9) Weifses grelles Roheisen von Liezen, körnig. 10) Weifses grelles Roheisen von Joachimsthal, mit strahligem Gefüge, durch rasches Erkalten weifs geworden. 11) Halbirtes Roheisen von der Lölling. 12) Stark halbirt erblasenes Roheisen von Liezen. 13) Minder halbirt erblasenes Roheisen von Liezen. 14) Graues Gufseisen von Joachimsthal. 15) u. 16) Graues Gufseisen von Blansko. 17) Schaumiges grobkörniges Roheisen von Blansko. 18) Ueberkohltes, schwarzgrau erblasenes Roheisen von Liezen.

Eisen.

Buchner erörtert, dafs Spiegeleisen und Roheisen keinen Graphit enthalten, dafs der im Roheisen enthaltene Graphit nicht eine Verbindung von Kohlenstoff mit Silicium oder mit Eisen ist, dafs das Spiegeleisen als die Verbindung eines noch unbekannten Kohleeisens mit reinem Eisen zu betrachten sei.

Den kurzen Angaben (1) über die Untersuchungen R. v. Reichenbach's über Eisensteine, Hohofenschlacken und Roheisen von den Werken zu Gaya in Mähren entnehmen wir, dafs ein hier erblasenes weifsgraues Roheisen 1,73 pC. Silicium, ein daraus durch Puddeln und Schweifsprocefs dargestelltes Winkeleisen noch 0,32 pC. Silicium enthielt; letzteres war, obwohl von Phosphor nur eine Spur enthaltend, ganz kaltbrüchig.

F. C. Calvert und R. Johnson (2) haben die chemischen Veränderungen untersucht, welche das Roheisen bei seiner Umwandlung in Stabeisen erfährt. Sie nahmen, nachdem das Roheisen im Puddelofen geschmolzen war, in Zwischenräumen von je 5 bis 10 Minuten Proben, deren Zusammensetzung, namentlich den Kohlenstoff- und Siliciumgehalt, sie bestimmten. Bezüglich der analytischen Methoden verweisen wir, was das Nähere betrifft, auf die Abhandlung (3) und geben hier die Resultate (die Mittel je zweier Analysen).

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1857, 4. Hft., 757. — (2) Phil. Mag. [4] XIV, 165; Dingl. pol. J. CXLVI, 121; Ann. ch. phys. [3] LII, 470; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 280; Chem. Centr. 1857, 872; Compt. rend. XLV, 594. — (3) Wir können hier nur anführen, dafs der Kohlenstoffgehalt durch Verbrennung des fein gepulverten Eisens im Sauerstoffstrom, der Silicium-, Schwefel- und Phosphorgehalt durch Lösen des Eisens in Königswasser, Eindampfen, Zusatz von kohlens.

Eisen.

Das zu der Operation (mit 224 Pfund Roheisen) verwandte Roheisen (*1*) war kalt erblasenes graues Staffordshirer; es begann, um 12^h in einen ausgereinigten Puddelofen gebracht, nach 30′ zu erweichen, nach weiteren 10′ zu schmelzen; die jetzt genommene Probe (*2*) war, rasch abgekühlt, spröde, auf dem Bruch silberweifs und metallisch. (Die bis dahin offen gehaltene Esse des Ofens wurde jetzt fast abgeschlossen.) Die 20′ später genommene Probe *3* (»Zeit« bedeutet in der folgenden Tabelle, wann die Proben genommen wurden) zeigte dasselbe Ansehen wie *1*, war aber etwas hämmerbar. Bis hierher zeigt sich ein Zunehmen des Kohlenstoff-, ein Abnehmen des Siliciumgehalts; Calvert u. Johnson sind der Ansicht, dafs während dieser Zeit Kohlenstoff aufgenommen und Silicium und Eisen zu einer Schlacke von kiesels. Eisenoxydul oxydirt werden. Die Probe *4* wurde genommen, als die Masse aufzuschwellen (»aufzukochen«) begann (es wurde nun in dem Ofen ein schwacher Luftzug hergestellt); sie war ein leichtes schwammiges Gemenge von Schlacke und Metallkügelchen; auf die letzteren beziehen sich die in der Tabelle angegebenen Zahlen. Dasselbe gilt für die Proben *5* und *6* (in letzterer war das Eisen hämmerbar; sie war unmittelbar nach beendetem Aufkochen genommen; es war jetzt ein rascher Zug durch den Ofen hergestellt). Die Masse im Ofen schied sich nun rasch in Schlacke und gröfsere Kügelchen von hämmerbarem Eisen (*7*), die zu Ballen formirt wurden; *8* ist eine Probe des Eisens, sowie das Formiren der Ballen begonnen hatte, *9* wenige Minuten bevor die Ballen aus dem Ofen gezogen werden konnten um unter dem Hammer gezängt zu werden. *10* ist die Zusammensetzung des gepuddelten (unter dem Hammer gezängten und zu Stangen ausgewalzten) Eisens, *11* die des daraus gewalzten Drahteisens.

Kali und Natron, Glühen und Bestimmung der Kiesel-, Schwefel- und Phosphorsäure in der Lösung ermittelt wurden.

Eisen.

	Zeit	C	Si	P	S	Mn u. Al	Fe
1)	12h	2,275	2,720	0,645	0,301	Spur	94,059
2)	12 40′	2,726	0,915				
3)	1 0	2,905	0,197				
4)	1 5	2,444	0,194				
5)	1 20	2,305	0,182				
6)	1 35	1,647	0,185				
7)	1 40	1,206	0,168				
8)	1 45	0,963	0,168				
9)	1 50	0,772	0,168				
10)		0,296	0,120	0,189	0,184		
11)		0,111	0,088	0,117	0,094		

Die im Puddelofen nach dem Herausziehen der Ballen gebliebene Schlacke ergab die Zusammensetzung :

SiO_3	FeO	FeS	PO_5	MnO	Al_2O_3	CaO
16,58	66,28	6,80	3,80	4,90	1,04	0,70

Einen eingehenden Bericht über in der neueren Zeit (in Grofsbritannien) patentirte Verfahren, welche die Reduction und das Reinigen von Eisen und die Darstellung von Stahl betreffen, erstattete F. A. Abel (1). Bessemer (2) machte ausführlichere Mittheilung über sein Verfahren (3), aus Roheisen Stabeisen und Stahl darzustellen, R. Mushet (4) Vorschläge, das durch Einwirkung von Luft auf flüssiges Roheisen gefeinte Eisen (durch Zusatz einer aus Eisen, Mangan und Kohlenstoff bestehenden Verbindung) zu verbessern und in wirkliches Schmiedeeisen oder Stahl umzuwandeln. G. C. Thomas (5) beschrieb als Verbesserung der Stahlfabrikation ein Verfahren, wonach dem geschmolzenen Roheisen oder dem glühenden Frischeisen ein Gemenge von Kochsalz, gelbem Blutlaugensalz und zweifach-chroms. Kali zugesetzt werden soll, H. Reusch (6)

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 125. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel, April 1857, 169 in Dingl. pol. J. CXLV, 28. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 785 ff. — (4) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, August 1857, 155 in Dingl. pol. J. CXLVI, 204. — (5) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, Mai 1857, 394 in Dingl. pol. J. CXLV, 302. — (6) Dingl. pol. J. CXLVI, 284.

Eisen. die Darstellung von Cementstahl mit Anwendung von Hohofengasen. Nach Ch. Tissier (1) entzieht schmelzendes kohlens. Natron dem Gufseisen Kohlenstoff und Silicium und verwandelt es in dehnbares Eisen. E. Riley (2) untersuchte die Eigenschaften von geschmolzenem Stabeisen; das beste Stabeisen wurde durch Schmelzen zu einer in der Kälte weichen und zähen, in der Schweifshitze unbrauchbaren Masse.

Als ein selteneres Hohofenproduct mag hier Zinkoxyd Erwähnung finden. Calvert (3) beschrieb eine daraus bestehende Incrustation (*A*) aus einem Hohofen in Shropshire in England, wo sowohl der verschmolzene Thoneisenstein als die Steinkohle kleine Mengen Zinkblende enthielt; J. W. Mallet (4) eine solche Incrustation aus einem Hohofen in Benton County (Alabama, Nord-Amerika), wo das verschmolzene Eisenerz zinkfrei war aber der zugeschlagene Kalkstein vielleicht etwas Blende enthielt; die letztere Incrustation war dunkel-graulichgrün, von 5,172 sp. G. Es enthielt :

A : 93,00 ZnO ; 2,10 Fe_2O_3 ; 2,00 ZnS ; 2,45 C ; 0,45 SiO_2 ;
B : 97,77 ZnO ; 1,21 FeO ; Spur v. MnO ; 0,08 C ; 0,64 SiO_2 ;

Boucher und Müller (5) machten Mittheilungen über das Verzinken und Verzinnen von Eisendraht; Weinberger (6) über die Verzinnung des Gufseisens auf directem Wege im Bade von geschmolzenem Zinn; A. B. Newton (7) über das Abbeizen von Eisen zum Zweck des Verzin-

(1) Instit. 1857, 96; aus d. Technologiste, Juli 1857, 357 in Polytechn. Centralbl. 1857, 1255; Dingl. pol. J. CXLVI, 118; Chem. Centr. 1857, 716. — (2) Aus d. Civil Engineer and Architect's Journal, November 1857, 354 in Dingl. pol. J. CXLVII, 210; Chem. Centr. 1858, 181. — (3) Aus d. Chemist, 1856, 706 in Sill. Am. J. [2] XXIII, 185. — (4) Sill. Am. J. [2] XXIII, 184. — (5) Aus Armengaud's Génie industriel, December 1856, 320 in Dingl. pol. J. CXLIII, 434; ferner aus d. Practical Mechanic's Journ., Febr. 1857, 291 in Dingl. pol. J. CXLIV, 118. — (6) Aus Armengaud's Génie industriel, März 1857, 151 in Dingl. pol. J. CXLV, 120. — (7) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, September 1857, 225 in Dingl. pol. J. CXLV, 446.

nens (Zugabe von Zink zu den Eisenstücken bei Anwendung von gewöhnlicher Salzsäure); Bousfield (1) und Gersheim (2) über Verzinnung von Eisen u. a. Metallen auf nassem Wege (Eintauchen des rein gebeizten, mit Zink in Berührung gebrachten, Metalls in, verschieden zubereitete, Zinnsalzlösung).

Nickel.

Als Vereinfachung in der Darstellung von reinem Nickel aus Kupfernickel oder Speise beschreibt Cloëz (3) das Verfahren: den fein gepulverten, vollständig gerösteten Kupfernickel in concentrirter Salzsäure zu lösen, die Lösung mit überschüssigem zweifach-schwefligs. Natron zu versetzen und zur vollständigen Ueberführung der Arsensäure in arsenige Säure und zur Verjagung der überschüssigen schwefligen Säure allmälig bis zum Kochen zu erhitzen, aus der noch lauen Flüssigkeit Arsen, Kupfer, Antimon, Blei und Wismuth durch Schwefelwasserstoff auszufällen, nach zwölfstündigem Stehen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit zu filtriren, das Filtrat einzudampfen, den Abdampfrückstand mit Wasser zu behandeln, aus der Lösung nach Behandlung derselben mit Chlor das Eisen und Kobalt durch kohlens. Baryt oder kohlens. Kalk und Erhitzen auszufällen, gelösten Baryt oder Kalk mittelst Schwefelsäure niederzuschlagen, zu filtriren, aus dem Filtrat durch kohlens. Alkali reines kohlens. Nickeloxydul zu fällen und dieses zu glühen und zu reduciren. Mit der Lösung der Speise in Königswasser verfährt Cloëz ebenso, nach vorgängiger Verjagung der Salpetersäure.

Kupfer.

Bezüglich Beudant und Benoit's (4) Verfahren, arsen- und antimonhaltige Kupfererze zugutezumachen (das Kupfer soll von Arsen und Antimon dadurch befreit wer-

(1) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, November 1857, 370 in Dingl. pol. J. CXLVI, 393. — (2) Aus Böttger's polytechn. Notizbl. 1857, Nr. 22 in Dingl. pol. J. CXLVI, 394. — (3) Instit. 1857, 428; Compt. rend. XLVI, 41; Dingl. pol. J. CXLVIII, 206. — (4) Aus Armengaud's Génie industriel, September 1856, 168 in Dingl. pol. J. CXLIII, 259.

Kupfer. den, dafs man das Antimon mit einem grofsen Theile des Arsens im fast rein metallischen Zustande mittelst einer Fällung aus dem flüssigen Stein gewinnt und das übrige Arsen im Laufe des Processes selbst verflüchtigt), Clements' (1) Verfahren, aus abgerösteten kupferhaltigen Kiesen (durch Behandlung mit Salzsäure) das Kupfer zu gewinnen, und Petitgand's (2) Besprechung des Bechi-Haupt'schen Verfahrens (3) zum Zugutemachen von Kupfererzen verweisen wir auf die Abhandlungen (4).

Legirungen. Eine als *Metallkitt* in Handel gebrachte, oberflächlich gelbgrüne, auf frischem Bruch stahlgraue, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich harte, in der Wärme erweichende Masse fand C. R. König (5) aus 31,02 pC. Kupfer, 0,02 Eisen, 68,99 Quecksilber bestehend; die Herstellung eines solchen Amalgams durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Kupferpulver unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure hat Gersheim (6) beschrieben. — In einem

(1) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, Juni 1857, 480 in Polytechn. Centralbl. 1857, 1032; Dingl. pol. J. CXLV, 238. — (2) Aus d. Revue universelle II, 249 in Dingl. pol. J. CXLVII, 101; vgl. Bechi und Haupt's Bemerkungen in Dingl. pol. J. CXLVIII, 397. — (3) Jahresber. f. 1856, 777 f. — (4) Für den bei den metallurgischen Processen auf dem Harze entstehenden s. g. Kupferglimmer war früher bei wiederholten Analysen wechselnde Zusammensetzung gefunden worden. G. Ramdohr (Ann. Ch. Pharm. CIII, 189; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 192; Chem. Centr. 1857, 953) hat die früheren Resultate zusammengestellt und die von ihm selbst bei Untersuchung von Kupferglimmer von der Altenauer Hütte erhaltenen mitgetheilt. Dieser Kupferglimmer, durch Auflösen des ihn enthaltenden Kupfers in mäfsig verdünnter Salpetersäure und Befreien des Rückstands von anhängendem Antimonoxyd durch Behandlung mit einer Mischung von Weinsäure und verdünnter Salzsäure erhalten, bildete grünlich-goldgelbe, metallische, durchscheinende, sechseckige Blättchen von 5,804 sp. G., in welchen 17,99 pC. SbO_3, 43,72 CuO und 39,50 NiO (Summe 101,31) gefunden wurden, dem Aequivalentverhältnifs SbO_3, 9 CuO, 9 NiO entsprechend. — (5) J. pr. Chem. LXX, 64. — (6) Aus Böttger's polytechn. Notizbl. 1857, Nr. 20 in Dingl. pol. J. CXLVII, 462. Pettenkofer's Verfahren, ein solches Amalgam zu bereiten, vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1086.

zum Plombiren der Zähne benutzten Amalgam fand König (1) 25,99 pC. Cadmium und 74,00 Quecksilber. Legirungen.

F. J. Otto (2) fand die Masse eines schönen Metallspiegels aus 65,15 pC. Kupfer und 32,78 Zinn bestehend. Nach seinen Versuchen ist unter den Kupferzinnlegirungen die mit 31,5 pC. Zinn polirt am weifsesten, die an Kupfer reicheren (so die mit 29,5 pC. Zinn) zeigen einen Stich ins Gelbliche, die an Zinn reicheren (so die mit 33 pC. Zinn) einen ins Bläuliche; letztere laufen weniger an, als die weifseste Legirung, sind aber bei gröfserem Zinngehalt als 33 pC. bröcklich.

A. Streng (3) fand *A* in Messing von Oker am Harz, Bruns (4) *B* in s. g. *Oreide* (einer goldähnlichen Legirung; spec. Gew. = 8,79) :

	Cu	Zn	Fe	Pb	Sn
A	62,24	37,27	0,12	0,59	—
B	68,21	13,52	0,24	—	0,48.

O. L. Erdmann (5) theilte die Analysen verschiedener antiker Bronzen mit, die in Oldenburg gefunden wurden (Zink fand sich in keiner derselben) :

	1)	2)	3)	4)
Zinn .	6,329	12,127	6,846	8,233
Kupfer	92,585	85,412	91,908	90,565
Blei .	—	1,089	—	—
Eisen .	0,994	0,615	0,436	0,281
	99,908	99,243	99,190	99,077

1) Kleine, roh gearbeitete Statuette, gefunden bei Geveshausen im Kirchspiele Dötlingen 1832. — 2) Gröfsere, schön gearbeitete, anscheinend griechische o. römische Statuette, gef. bei Löningen bei Kloppenburg im Moor. — 3) Meifselförmige Waffe, gef. im Moore bei Bremen. — 4) Lanzenspitze, gef. bei Schiffstedt im Stedinger Moor.

C. R. König (6) untersuchte mehrere s. g. Bronzefarben (zu Blättchen verarbeitete und dann zu feinem Pulver zertheilte Metalllegirungen) :

(1) J. pr. Chem. LXIX, 461; Dingl. pol. J. CXLIII, 351. — (2) Ann. Ch. Pharm. CII, 66; Dingl. pol. J. CXLIV, 288; J. pr. Chem. LXXI, 251; Chem. Centr. 1857, 540. — (3) Aus d. berg- u. hüttenmännischen Zeitung 1857, Nr. 24 in Dingl. pol. J. CXLVI, 282; Chem. Centr. 1858, 62. — (4) Daselbst. — (5) J. pr. Chem. LXXI, 218; Chem. Centr. 1857, 768. — (6) J. pr. Chem. LXIX, 461; Dingl. pol. J. CXLIII, 347.

Handelsbezeichnung.	Cu	Zn	Fe	Sn	Bemerkungen.
1) Blafsgelb	82,38	16,69	0,16	—	Speisgelb
2) Hochgelb	84,5	15,3	0,07	—	Schön goldfarben
3) Rothgelb	90,0	9,6	0,2	—	Messinggelb, ins Röthliche
4) Orange	98,93	0,73	0,08	—	Wie angelaufenes blankes Cu
5) Kupferroth	99,90	—	Spur	—	Kupferroth, mit Stich in Purpur
6) Violett	98,22	0,5	0,3	Spur	Purpurviolett
7) Grün	84,32	15,02	0,03	Spur	Hell-bläulichgrün
8) Weifs	—	2,89	0,56	96,46	Zinnweifs bis bleigrau

Legirungen. Die Färbung der Bronzefarben beruht nicht lediglich auf der Zusammensetzung der Metalllegirungen, sondern theilweise auch auf oberflächlicher Oxydation (so namentlich bei *3*, *4*, *6*, *7*, und *5* ist nur ein oberflächlich in Oxydul übergeführtes Kupferpulver), und aus derselben Legirung lassen sich, durch Anlaufenlassen des Pulvers bei verschieden hohen Temperaturen, verschieden gefärbte Bronzefarben darstellen.

G. Toucas (1) liefs sich die Zusammensetzung einer zwischen Walzen und unter dem Hammer bearbeitbaren silberähnlichen Legirung aus 4 Th. Nickel, 5 Kupfer, 1 Zinn, 1 Blei, 1 Zink, 1 Eisen, 1 Antimon patentiren; für Gufssachen könne die Menge des Zinks gröfser genommen werden.

Nach Bibra (2) geben 6 Th. Wismuth, 3 Zinn und 13 Blei eine Legirung, welche an Leichtflüssigkeit der Rose'schen nahe kommt, aber bei bedeutender Härte nicht brüchig ist und sich zum Abgiefsen von Münzen u. a. gut eignet.

---

(1) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, December 1856, 502 in Dingl. pol. J. CXLIII, 157. — (2) Aus d. Fürther Gewerbezeitung 1857, 28 in Dingl. pol. J. CXLV, 155; aus d. Polytechn. Centralbl. 1857, 888 in Chem. Centr. 1857, 502.

Säuren; Basen; Salze.

Ueber die sauren Gase, welche Schwefelsäure- und Sodafabriken verbreiten, und die Mittel, dieselben unschädlich zu machen, ist ein dem belgischen Ministerium erstatteter Bericht veröffentlicht worden (1).

Chlor u. Chlorkalk.

Einen Apparat zur Chlorfabrikation, um die Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure und die Einwirkung der Salzsäure auf Braunstein in Einer Operation vor sich gehen zu lassen, liefs sich Monod (2) patentiren; G. Elliot (3) ein an die früheren Vorschläge (4), aus den Rückständen von der Chlorkalkbereitung wieder zur Chlorentwicklung taugliches Manganoxyd zu gewinnen, sich anschliefsendes Verfahren, wonach zunächst reines Manganchlorür gewonnen werden soll, welches durch Hitze und Wasserdampf zu Salzsäure und Manganoxydul und dieses zu höherem Manganoxyd umgewandelt werden soll.

Potasche.

E. Meyer (5) machte Mittheilung über eine neue Gewinnung von Potasche aus Feldspath und ähnlichen Mineralien. Fuchs hatte beobachtet, dafs Feldspathpulver nach dem Glühen mit Kalk an Wasser Kali abgiebt. Meyer setzt ein inniges Gemenge von 100 Th. Feldspath mit 139 bis 188 Th. Kalk (als Hydrat oder Kreide angewendet) mehrere Stunden lang einer zwischen Hellroth- und Weifsgluth liegenden Temperatur aus und erhitzt während 2 bis 4 Stunden die gepulverte Masse (die weder kohlens. noch freien Kalk mehr enthalten darf) mit Wasser unter einem Druck von 8 Atmosphären; es entsteht eine kalkfreie Aetzlauge, welche alles Natron und etwa 9

(1) Einen Auszug aus demselben gab Schubarth in d. Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preufsen 1857, 185; Dingl. pol. J. CXLV, 375, 427; Chem. Centr. 1857, 791, 808; einen Auszug gab auch Bussy in J. pharm. [3] XXXIII, 175. — (2) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, August 1857, 94 in Dingl. pol. J. CXLV, 373. — (3) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, Juni 1857, 1033 durch d. Polytechn. Centralbl. 1857, 1033 in Dingl. pol. J. CXLV, 238. — (4) Jahresber. f. 1856, 792. — (5) Dingl. pol. J. CXLIII, 274; Chem. Centr. 1857, 279; Chem. Gaz. 1858, 37.

bis 11 pC. Kali vom Gewicht des angewendeten Feldspaths enthält und aus welcher nach dem Sättigen mit Kohlensäure bei dem Eindampfen zuerst etwas Thonerde und Kieselsäure abgeschieden werden, dann kohlens. Natron auskrystallisirt und zuletzt kohlens. Kali zurückbleibt. Der Rückstand von der Behandlung mit Wasser ist geeignet zur Darstellung von Portland-Cement.

Kochsalz. Nach Margueritte (1) wird gefärbtes Steinsalz durch Schmelzen bei Luftabschlufs nicht entfärbt; wenn aber das Schmelzen bei Luftzutritt geschieht, tritt Zerstörung der färbenden Substanz, Abscheidung der erdigen Substanzen und Zersetzung des Chlormagnesiums ein, und nach erfolgter langsamer Abkühlung hat man die Verunreinigungen in einer unteren und reines krystallinisches Steinsalz in einer scharf getrennten oberen Schichte. Margueritte ist der Ansicht, dafs dieses Verhalten zur Reinigung von rohem Stein- oder Seesalz angewandt werden kann.

Gyps. Abate (2) empfiehlt, um den Gyps zu harten, wie Marmor polirbaren Gegenständen zu formen, auf den gepulverten gebrannten Gyps in einer rotirenden Trommel Wasserdampf einwirken zu lassen bis er die für die Bildung von CaO, SO_3 + 2 HO nöthige Menge Wasser aufgenommen hat, und die resultirende, den pulverigen Zustand stets beibehaltende Masse in Formen der Wirkung einer kräftigen Presse auszusetzen.

Cyankalium. Fordos und Gélis (3) haben verschiedene Sorten käuflichen Cyankaliums auf den Gehalt an Cyankalium untersucht und selbst über die Darstellung dieses Präparats Versuche angestellt; sie kommen zu dem Schlufs, die Fabrikation desselben werde zweckmäfsiger (weil ein an Cyankalium reicheres Product erhalten werde) nach dem Ver-

(1) Compt. rend. XLIV, 348; J. pr. Chem. LXXI, 377; Dingl. pol. J. CXLIII, 441. — (2) Compt. rend. XLV, 125; Instit. 1857, 257; Dingl. pol. J. CXLV, 286. — (3) J. pharm. [3] XXXII, 106.

fahren von Robiquet, mit den von Geiger empfohlenen Abänderungen, vorgenommen, als nach dem von Rodgers und Liebig angegebenen Verfahren.

Blutlaugensalz.

Karmrodt (1) hat über die Fabrikation von Blutlaugensalz Mittheilungen gemacht. Er erörtert die Ursachen des Verlustes an Cyankalium bei der gewöhnlichen Schmelzmethode in Flammöfen, bespricht die Ausbeute an Blutlaugensalz mit verschiedenen Thierstoffen bei der gewöhnlichen Schmelzmethode in Flammöfen und die Vortheile des Verkohlens der Thierstoffe für den Schmelzprocefs, und beschreibt seine Versuche, den Bildungsprocefs des Cyankaliums aus den bei der Verkohlung entweichenden ammoniakalischen Gasen mit dem Schmelz- oder Glühprocesse mit Stickstoffkohle zu combiniren.

Schiefspulver.

Nach der bisher angenommenen Theorie über die Detonation des Schiefspulvers würde dasselbe, wenn aus 1 Aeq. Salpeter, 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Kohlenstoff zusammengesetzt, sich dabei im Wesentlichen entsprechend der Gleichung : $KO, NO_5 + S + 3C = KS + N + 3CO_2$ zersetzen; es müfste hiernach 1 Grm. Schiefspulver, wenn vollständig abbrennend, 330,9 CC. Verbrennungsgase (bei 0^0 und 760^{mm} Druck gemessen) geben und in diesen das Volumverhältnifs des Stickstoffs und der Kohlensäure wie 1 : 3 sein. Die schon früher bekannten Abweichungen der Versuchsresultate von diesen Zahlenverhältnissen wurden erklärt aus der Verschiedenheit der Zusammensetzung des Pulvers von der oben angegebenen, der Bildung von Kohlenoxydgas, kohlens. Kali, schwefels. Kali, Mehrfach-Schwefelkalium u. s. w. Die Menge des Stickgases, welche bei der Detonation von Schiefspulver frei wird, fanden Bunsen (2) und A. Vogel d. j. (3) der oben gegebenen

(1) Im Ausz. aus d. Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preufsen 1857, 153 in Dingl. pol. J. CXLVI, 294; Chem. Centr. 1857, 837, 849. — (2) Vgl. Weltzien's Grundrifs der Chemie (Carlsruhe 1854), 342. — (3) Jahresber. f. 1856, 860.

Schiefs-pulver.

Gleichung genau oder nahe entsprechend; Letzterer fand, dafs dabei auch etwas Ammoniak gebildet wird. — Von der bisher angenommenen Theorie sehr abweichende Resultate erhielt Bunsen bei Untersuchungen, die er gemeinschaftlich mit Schischkoff (1) zum Zweck der Gewinnung einer experimentalen Grundlage für die chemische Theorie des Schiefspulvers ausgeführt hat. Wir müssen bezüglich der Apparate und Versuchsmethoden, welche für die Beantwortung der hier in Betracht kommenden Fragen in Anwendung kamen, auf die Abhandlung verweisen, und können nur die Resultate angeben, zu welchen Bunsen und Schischkoff gekommen sind.

Das zu den Versuchen verwendete Jagd- und Scheibenpulver enthielt in 100 Th. die unter *A* angegebenen Bestandtheile. Der bei der Pulverexplosion (die bei Luftabschlufs eingeleitet wurde) bleibende feste Rückstand ergab die Zusammensetzung *B* (im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung hat auch der in einiger Entfernung von der Stelle, wo das Pulver explodirt, sich absetzende Pulverdampf). Die Zusammensetzung, welche für die gasförmigen Verbrennungsproducte gefunden wurde, ist unter *C*, nach Volumprocenten, angegeben.

A Schiefspulver		*B Fester Rückstand*		*C Verbrennungsgase*	
Salpeter	78,99	Schwefels. Kali	62,10	Kohlensäure	52,67
Schwefel	9,84	Kohlens. Kali	18,58	Stickstoff	41,12
Kohle C	7,69	Unterschwefligs. Kali	4,80	Kohlenoxyd	3,88
Kohle H	0,41	Schwefelkalium	3,18	Wasserstoff	1,21
Kohle O	3,07	Schwefelcyankalium	0,45	Schwefelwasserstoff	0,60
	100,00	Salpeters. Kali	5,47	Sauerstoff	0,52
		Kohle	1,07	Stickoxyd	0,00
		Schwefel	0,20		100,00
		3/2 f. kohlens. Ammoniak	4,20		
			100,00		

Es giebt, wie Bunsen und Schischkoff ableiten, 1 Grm. Pulver bei dem Abbrennen 0,6806 Grm. Rückstand, enthaltend

(1) Pogg. Ann. CII, 321; Dingl. pol. J. CXLVII, 418; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 307.

KO, SO_3	KO, CO_2	KO, S_2O_2	KS	$KCyS_2$	KO, NO_5	C	S	$2NH_4O, 3CO_2$	
0,4227	0,1264	0,0327	0,0218	0,0030	0,0372	0,0073	0,0014	0,0286	Grm.

und 0,3138 Grm. Gase, enthaltend

Schiefspulver.

	N	CO_2	CO	H	HS	O	
	0,0998	0,2012	0,0094	0,0002	0,0018	0,0014	Grm.
=	79,40	101,71	7,49	2,34	1,16	1,00	(Summe 193,10) CC.

Bunsen und Schischkoff fanden, dafs 1 Grm. Schiefspulver bei dem Abbrennen 643,9 Grm. Wasser, oder, wenn in Betracht gezogen wird, dafs bei diesem Versuch die bei der Detonation des Schiefspulvers in geschlossenem Raum auftretenden brennbaren Gase auch verbrannt wurden, und hierfür eine Berichtigung angebracht wird, richtiger 619,5 Grm. Wasser um 1° erwärmen kann. Die aus dieser Wärmeentwicklung und der spec. Wärme der wesentlichen Verbrennungsproducte des Pulvers sich ergebende Flammentemperatur des Pulvers (die Temperatur, die in der brennenden Masse desselben herrschen würde, wenn keine Wärme durch Strahlung oder Leitung verloren ginge) ergiebt sich zu 2993°, und für den Fall, dafs das Pulver in einem geschlossenen Raume verbrennt und die Gase sich nicht ausdehnen können, zu 3340°. Der Druck, welchen die festen Zersetzungsproducte des Pulvers durch Dampfbildung bei Temperaturen zwischen 2993 und 3340° ausüben, kann nur ein verschwindend kleiner sein. Weiter berechnen noch Bunsen und Schischkoff, dafs ein Pulver von der Zusammensetzung des von ihnen benutzten, welches in einem Geschützlaufe hinter dem Geschosse explodirt und dabei die oben angegebene Zersetzung erleidet, niemals einen Druck auf die Geschützwandung ausüben kann, der eine Höhe von fünfthalbtausend Atmosphären erreicht.

B. Kerl (1) theilte folgende Analysen verschiedener Arten Grubenpulver mit :

(1) Aus d. berg- und hüttenmännischen Zeitung 1857, Nr. 24 in Dingl. pol. J. CXLVI, 234; Chem. Centr. 1858, 62.

Schiefspulver.

	A	Ba	Bb	Bc	Bd	Be
Salpeter .	66,86	63,12	62,00	63,87	61,94	64,32
Kohle . .	20,95	19,18	20,53	18,52	20,04	17,76
Schwefel .	11,75	26,44	15,91	16,24	16,56	16,24
Wasser . .	0,93	1,30	1,54	1,35	1,33	1,67
	99,99	100,04	99,98	99,98	99,87	99,99

A Mansfelder Grubenpulver (analysirt von Streng). B Harzer Grubenpulver aus der Lautenthaler Pulvermühle : a grobes und Mittelkorn, stärkste Sorte (Bierwirth); b grobes Gemenge (Bruns); c Mittelkorn (Bruns); d (Kuhlemann); e feinstes Korn (staub), schwächste Sorte bei der Prüfung mittelst der Stangenprobe (Oberbeck).

Wasserglas.

Ueber die Darstellung von Wasserglas auf nassem Wege (aus Aetzlauge und zerkleinerten Feuer- oder Kieselsteinen unter hohem Druck) und die Anwendung desselben, aus ihm und Sand eine künstliche Steinmasse zu Mühlsteinen, Schleifsteinen, Ornamenten u. a. zu bereiten, machte F. Ransome (1) Mittheilung; Pacinotti und Mabellini (2) über die Vermehrung des spec. Gew. und der Festigkeit, welche Baumaterialien (Steine und Holzarten) durch das Tränken mit Wasserglas erfahren; Kuhlmann (3) über Anwendungen des Wasserglases beim Zeugdruck und beim Malen und Anstreichen mit Wasserfarben; Creuzburg (4) über verbesserte Wasserglasanstriche; Kunheim (5) und Wichgraf (6) über die Anwendung des Wasserglases statt Seife beim Waschen; J. R. Wagner (7) über das Doppelwasserglas (kiesels.

(1) Aus d. Technologiste, April 1857, 357 durch d. Polytechn. Centralbl. 1857, 867 in Dingl. pol. J. CXLV, 289. — (2) Cimento V, 244. — (3) Compt. rend. XLIV, 539; Polytechn. Centralbl. 1857, 725; Dingl. pol. J. CXLV, 60. — (4) Dingl. pol. J. CXLIV, 292. — (5) Aus d. Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d Gewerbfl. in Preufsen 1856, 118 in Dingl. pol. J. CXLIII, 238. — (6) Aus d. Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preufsen 1857, 130 u. 132 in Dingl. pol. J. CXLV, 315. — (7) Aus d. Würzburger gemeinnütz. Wochenschr. 1857, Nr. 25 in Dingl. pol. J. CXLV, 238.

Kali-Natron) als Ersatzmittel des Borax beim Hartlöthen, Härten und Schweifsen von Gufsstahl; anderer Vorschläge zur Anwendung des Wasserglases nicht zu erwähnen.

Mörtel.

Vicat (1) machte, im Anschlufs an frühere Untersuchungen (2), Mittheilung von Versuchen über die Darstellung von Mörtel, der bei Meeresbauten Anwendung finden könne.

Thonwaaren.

Gräger (3) fand die spec. Wärme glasirter Thonkacheln = 0,149, unglasirter = 0,191. E. Erlenmeyer (4) fand bei Versuchen über die Glasur der ordinären Töpferwaaren, dafs sie sehr häufig an kochende verdünnte Essigsäure erhebliche Mengen Blei abgiebt, und manchmal noch bei dem zweiten oder dritten Auskochen; Leibl (5) empfahl zur Herstellung bleifreier Glasur auf solcher Waare Eintauchen derselben in Wasserglaslösung und Bestreuen mit, aus Wasserglas und Kalkmilch durch Eindampfen dargestellter Masse. Gentele (6) machte ausführliche Mittheilungen über die Fabrikation des Steinguts in Staffordshire, Ador und E. Abbadie (7) über die Darstellung zinkhaltiger Metallfarben für die Porcellanmalerei.

Glas.

Versuche zur Bestätigung von Liebig's Ansicht (8) über die Wirkung des Braunsteins beim Glasschmelzen, dafs complementär gefärbte Gläser beim Zusammenschmelzen farbloses oder fast farbloses Glas geben, hat C. Kohn (9) veröffentlicht. Ueber Veränderungen des Glases durch Hitze u. a. vgl. S. 164 ff. Ueber Petitjean's Verfah-

(1) Compt. rend. XLV, 198. — (2) Jahresber. f. 1855, 862; vgl. Jahresber. f. 1856, 798. — (3) Arch. Pharm. [2] XCI, 157; Chem. Centr. 1857, 819. — (4) Aus d. Mitth. d. Gewerbever. d. Herzogth. Nassau, 1856, 85 in Dingl. pol. J. CXLIV, 390; Chem. Centr. 1857, 388. — (5) Aus Böttger's polytechn. Notizbl. 1857, Nr. 2 in Dingl. pol. J. CXLIII, 317. — (6) Dingl. pol. J. CXLIII, 50 u. 108. — (7) Aus d. London Journ. of arts, Juli 1857, 24 in Dingl. pol. J. CXLV, 447. — (8) Jahresber. f. 1854, 782. — (9) Aus Elsner's chem.-techn. Mitth. d. Jahre 1854-1856 in Dingl. pol. J. CXLIV, 288; Chem. Centr. 1857, 442.

ren zur Versilberung des Glases auf nassem Wege (1) hat Faraday (2) Mittheilung gemacht.

Agricultur-chemie.

Ueber das Vermögen der Ackererde, Wasserdampf aus der Luft zu absorbiren, hat Babo (3) Untersuchungen ausgeführt.

Aus den Resultaten einer uns nur auszugsweise (4) bekannt gewordenen Untersuchung, welche Way über Drain- und Regenwasser ausgeführt hat, heben wir Folgendes hervor. Die durch die Ackerkrume im Allgemeinen durchsickernde Menge Wasser könne zu etwa $^2/_5$ von der des auffallenden Regenwassers angenommen werden. Das Drainwasser entziehe selbst stark gedüngtem Boden nur unbeträchtliche Mengen der wichtigsten Mineralbestandtheile (Kali- und Phosphorsäuresalze), auch nur unerhebliche Mengen Ammoniak, während Stickstoff in Form von Salpetersäure in grofsen Mengen, namentlich aus stark gedüngtem Boden, mit dem Drainwasser fortgehe. Regenwasser enthalte mehr Ammoniak als Drainwasser, letzteres aber stets mehr Salpetersäure als ersteres.

Dünger und Düngerwirkung.

Nach P. Thénard (5) wird die Flüssigkeit von Stalldünger durch Thonerdehydrat entfärbt, während das letztere zu einer braunen, bei Einwirkung von kaltem oder

(1) Jahresber. f. 1856, 801. — (2) Aus d. Notices of the meetings of the R. Instit. of Great Britain VI, 308 in Pogg. Ann. CI, 313; Chem. Centr. 1857, 615; Sill. Am. J. [2] XXIV, 268. — (3) Berichte über d. Verh. d. Gesellsch. f. Beförd. d. Naturw. zu Freiburg i. B. 1857, Nr. 22 u. 23, 409; J. pr. Chem. LXXII, 278; Dingl. pol. J. CXLVII, 386; Chem. Centr. 1858, 203. — (4) Aus Wilda's landwirthschaftl. Centralbl., 5. Jahrg., 14 u. 413 in Chem. Centr. 1857, 677. — (5) Compt. rend. XLIV, 819; Instit. 1857, 138. Das Vermögen des Ackerbodens, dem Dünger organische sowohl als unorganische Substanzen zu entziehen und zurückzuhalten, war schon früher bekannt und untersucht (Jahresber. f. 1850, 649); vgl. auch Chevreul in Compt. rend. XLIV, 887.

Dünger und Düngerwirkung.

warmem Wasser sich nicht verändernden Masse wird; ein neutrales Thonerdesalz giebt mit Düngerflüssigkeit sogleich einen schwärzlichen Niederschlag, welcher etwa 5 pC. Stickstoff enthält. Eisenoxyd verhält sich wie Thonerde; doch ist die Verbindung des ersteren mit dem färbenden und nach Thénard's Ansicht wirksamen Bestandtheil der Düngerflüssigkeit weniger beständig. Einfach-kohlens. Kalk entfärbt die Düngerflüssigkeit allmälig, zweifach-kohlens. Kalk sogleich. Thénard schliefst, der wirksame Bestandtheil des Düngers werde in der Ackerkrume durch die hier vorhandene Thonerde, das Eisenoxyd und den kohlens. Kalk gebunden und vor dem Wegführen bewahrt, und die so entstandenen Verbindungen geben ihn nur langsam bei allmäliger Zersetzung an die Pflanzen ab. Die Flüssigkeit von frischem Stalldünger werde auch durch Thonerde entfärbt, aber das Filtrat werde an der Luft wieder gebräunt; durch längeres Lagern des Stalldüngers werde erst die darin enthaltene wirksame Substanz so umgewandelt, dafs sie durch Thonerde u. s. w. vollständig gebunden werden könne.

Später hat Thénard (1) über diese wirksame Substanz des Düngers mitgetheilt, dafs sie hauptsächlich aus einer als Düngersäure (*acide fumique*) bezeichneten stickstoffhaltigen organischen Säure bestehe (neben dieser sei in der Düngerflüssigkeit auch eine in Wasser lösliche, wenig oder keinen Stickstoff enthaltende Säure enthalten). Er fällt diese aus dem wässerigen Auszug von gegohrenem Dünger mittelst Salzsäure, und reinigt sie durch wiederholtes Lösen in Ammoniak, Ausfällen mittelst einer Säure, rasches Auswaschen mit siedendem Wasser und Trocknen im leeren Raum. Getrocknet gleiche sie der Steinkohle; sie löse sich nicht in Wasser, äufserst wenig in Alkohol und in Aether; ihre Zusammensetzung entspreche der For-

(1) Compt. rend. XLIV, 980; Instit. 1857, 166; Dingl. pol. J. CXLVII, 399; Chem. Centr. 1857, 557.

Dünger und Düngerwirkung.

mel $C_{30}H_{15}NO_{11}$; sie bilde mit den Alkalien lösliche, mit anderen Basen unlösliche schwarze Salze. Bei Einwirkung von Luft und Wasser auf das Ammoniaksalz, namentlich wenn dieses in Thonboden vertheilt ist, bilde sich eine lösliche Säure. Thénard macht noch einige vorläufige Angaben über die Einwirkung von Chlor auf Düngersäure, wo eine dreifach-gechlorte Säure entstehe, und von Salpetersäure, wo zuerst eine gelbliche harzartige Säure, dann Oxalsäure entstehe.

D. Campbell (1) hat über die Verwerthung der aus den Städten zu entfernenden Verunreinigungen für die Zwecke der Landwirthschaft eingehende Mittheilungen gemacht.

Anderson (2), Bobierre (3) und W. J. Taylor (4) untersuchten verschiedene Arten Guano, W. Wicke (5) und Karmrodt (6) verschiedene Arten s. g. künstlichen Guano's, Mangon (7) Fledermaus-Excremente als Guano-Surrogat. D. Bruce (8) beschrieb ein Verfahren zur Herstellung von Dünger aus thierischen Substanzen (Fischen oder dem Abfall in Schlachthäusern); Runge (9) machte Vorschläge zur Fabrikation eines Düngers, welcher aus mit Schwefelsäure aufgeschlossener Knochenerde und einer Lösung von Wolle in Alkali (Wolle löst sich in mit schwefels. Natron versetzter dünner Kalkmilch bei dem Kochen) unter Zusatz von phosphors. Magnesia-Ammoniak

(1) Chem. Soc. Qu. J. X, 272; im Ausz. Pharm. J. Trans. XVI, 608; XVII, 28. — (2) Aus d. Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. Soc. Nr. 55, 496 in Chem. Centr. 1857, 175. — (3) Compt. rend. XLIV, 1013; J. pr. Chem. LXXII, 177; Chem. Centr. 1857, 444. — (4) Sill. Am. J. [2] XXIV, 177. — (5) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch., 5. Jahrg., 29 in Chem. Centr. 1857, 205. — (6) Aus Wilda's landwirthschaftl. Centralbl. 1857, 250 in Chem. Centr. 1857, 778; Dingl. pol. J. CXLVI, 239. — (7) Aus d. Bull. de la Soc. d'Encourag., Oct. 1857, 694 in Chem. Centr. 1858, 367; vgl. Jahresber. f. 1855, 879. — (8) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, Juli 1857, 45 in Dingl. pol. J. CXLV, 399. — (9) Dingl. pol. J. CXLV, 280; Chem. Centr. 1858, 87.

Dünger und Düngerwirkung.

bereitet werden soll. Kraut (1), E. Wolff (2), Grouven (3), Stohmann (4) untersuchten verschiedene Arten von Kunstdünger; speciell über die Benutzung des phosphors. Kalks als Düngemittel, die Verwerthung natürlich vorkommender Massen (5) in dieser Richtung, und die Löslichkeit und Wirkungsweise dieses Düngemittels machten Bobierre (6), Dugléré (7), E. de Beaumont (8), Mande (9), Deherain (10), Boussingault (11), Ville (12) und Meugy (13) Mittheilungen, über phosphors. Kalk aus Knochen L. Mulder (14), und über die Löslichkeit der Knochen in Wasser A. A. Hayes (15). Den s. g. Sodagyps als Düngemittel besprach Stohmann (16), W. Knop (17) die Anwendung des Wasserglases als Körnerdüngung. Die Werthberechnung käuflicher Düngemittel besprach Moser (18). Untersuchungen über den Schlamm der Bäche und Flüsse als Düngungsmittel veröffentlichte Mangon (19).

(1) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch., 5. Jahrg., 34 u. 35 in Chem. Centr. 1857, 176 u. 206. — (2) Aus d. Württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwissensch. in N. Jahrb. Pharm. VII, 330. — (3) Aus d. Zeitschr. f. deutsche Landwirthe 1857, 223 in Chem. Centr. 1857, 671. — (4) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch. 1857, Hft. 8 in Dingl. pol. J. CXLVI, 238. — (5) Ueber solche von den Monks-Islands vgl. Malaguti in Compt. rend. XLV, 84; Instit. 1857, 248; Chem. Centr. 1857, 653. — (6) Compt. rend. XLIII, 473; XLIV, 467; XLV, 167; Payen's Berichte Compt. rend. XLIV, 502, 505; Instit. 1857, 73; Dingl. pol. J. CXLIV, 145. — (7) Compt. rend. XLIV, 97; J. pr. Chem. LXX, 500. — (8) Compt. rend. XLIV, 506; Polytechn. Centralbl. 1857, 767; Chem. Centr. 1857, 653. — (9) Compt. rend. XLIV, 1108; Chem. Centr. 1857, 480. — (10) Compt. rend. XLV, 13; Instit. 1857, 232. — (11) Compt. rend. XLV, 833, 999. — (12) Compt. rend. XLV, 996. — (13) Ann. min. [5] XI, 149. — (14) Aus d. Boeren-Goudmijn 1856, Nr. 7 in Dingl. pol. J. CXLIV, 140. — (15) Aus Edinb. New Phil. Journ. [new series] V, 378 in Chem. Centr. 1857, 446; vgl. Jahresber. f. 1856, 803 f. — (16) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch., 5. Jahrg., 96 in Chem. Centr. 1857, 189. — (17) Chem. Centr. 1857, 337; Dingl. pol. J. CXLIV, 399. — (18) Aus Wilda's landwirthschaftl. Centralbl. 1857, 177 in Chem. Centr. 1857, 314. — (19) Compt. rend. XLV, 295; Instit. 1857, 299; Dingl. pol. J. CXLVI, 56.

Pflanzenentwickelung.

Bezüglich der Düngerwirkung und der Pflanzenentwickelung überhaupt, namentlich der Aufnahme von Stickstoff, vgl. auch S. 512.

Ebenso, wie hinsichtlich der im Vorstehenden aufgezählten Untersuchungen, müssen wir auch hinsichtlich der folgenden, auf die Ernährung und Entwickelung einzelner Culturpflanzen bezüglichen, auf die Abhandlungen selbst verweisen. Zoeller (1) hat die wichtigsten Nährstoffe für die Cerealien betrachtet, und wie sie nach Beschaffenheit, Mafs und Zeit gegeben werden müssen; er bestimmte den Stickstoff- und den Phosphorsäuregehalt der Waizen- und Gerstenpflanze in den verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung und unter dem Einflusse verschiedener Düngungsmaterialien, und besprach, in welcher Form die Cerealien den Stickstoff und die Phosphorsäure aufnehmen, und in welcher Menge und mit welchen Mitteln diese Pflanzenbestandtheile den genannten Cerealien in den verschiedenen Entwickelungsperioden darzureichen sind. Vergl. auch S. 640. Corenwinder (2) veröffentlichte eine Untersuchung der Runkelrübe während der zweiten Periode ihres Wachsthums; Th. Anderson (3) eine solche über den Einflufs der Zusammensetzung des Bodens auf den rothen Klee.

Untersuchung vegetabilischer Nahrungsmittel und Futterarten.

Ritthausen (4) untersuchte den Einflufs der Gröfse und Schwere, sowie starker Düngung auf die Zusammensetzung einiger Rübenarten; Grouven (5) das *Polygonum*

(1) N. Jahrb. Pharm. VII, 81, 145 (von der staatswirthschaftlichen Facultät zu München gekrönte Preisschrift). — (2) Compt. rend. XLV, 964; Dingl. pol. J. CXLVII, 456. — (3) Aus Wilda's landwirthschaftl. Centralbl. 1857, 11 in Chem. Centr. 1857, 948. — (4) Chem. Centr. 1857, 868. — (5) Aus Arnstein's allgem. land- und forstwissensch. Zeitung 1857, Nr. 18 in Chem. Centr. 1857, 687.

Sieboldii und vergleichungsweise auch verschiedene Kleearten; J. Pierre (1) den s. g. Heu-Thee und die Veränderungen in der Zusammensetzung des Heu's bei Behandlung desselben mit kaltem oder heifsem Wasser. Payen (2) untersuchte den Manioc, die Wurzelknollen von *Jatropha manihot L.* (3). Pratt (4) machte Mittheilungen über die chemische Zusammensetzung des Hafers, das Verhältnifs der einzelnen Theile der Pflanze und ihr Ernährungsvermögen, namentlich das der Körner.

Obst.

Fresenius (5) hat eine Untersuchung der wichtigsten Obstarten veröffentlicht, welche von ihm und unter seiner Leitung in den letzten Jahren ausgeführt wurde. Aus den zerdrückten oder zerriebenen Früchten wurde das Lösliche vom unlöslichen Rückstand durch Auswaschen auf einem Colatorium getrennt. In verschiedenen Portionen des ersteren wurde der Gehalt an Trockensubstanz, Aschenbestandtheilen, Zucker (mittelst Fehling'scher Lösung von Kupferoxyd-Natron), freier Säure (durch Titriren mit Aetznatron) und eiweifsartigen Substanzen (durch Ermittelung des Stickstoffgehalts und die Annahme, dafs 15,5 Th. Stick-

(1) Compt. rend. XLIV, 693; Dingl. pol. J. CXLV, 311; Chem. Centr. 1857, 460. — (2) Compt. rend. XLIV, 401; Instit. 1857, 74; J. pr. Chem. LXXI, 175. — (3) In einem ganzen Knollen wurden gefunden 36,79 pC. Trockensubstanz und hierin 21,00 direct durch Reiben und Sieben ausziehbares Stärkmehl, 6,05 durch Schwefelsäure zu Dextrin und Krümelzucker umgewandeltes Stärkmehl, 7,70 in reinem Wasser lösliche Substanzen, 1,59 Cellulose, Pectose, Pectinsäure, Kieselsäure, fette Substanzen. Ein geschälter Knollen ergab 32,35 pC. Trockensubstanz und darin 23,10 Stärkmehl, 5,53 Zucker, Gummi und Aehnliches, 1,17 stickstoffhaltige Substanzen (mit 0,18 Stickstoff), 1,50 Cellulose, Pectose und Pectinsäure, 0,40 fette Substanzen und flüchtiges Oel, 0,65 Asche. In der giftigen Varietät des Manioc wurde Blausäure gefunden. — (4) Aus Wilda's landwirthschaftl. Centralbl., 5. Jahrg., 169 in Dingl. pol. J. CXLVI, 387; Chem. Centr. 1857, 681. — (5) Ann. Ch. Pharm. CI, 219; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 241; J. pharm. [3] XXXII, 234. Eine Untersuchung verschiedener Aepfelsorten von Fresenius vgl. auch in Chem. Centr. 1857, 150, im Ausz. aus d. Zeitschr. f. deutsche Landwirthe 1857, 47.

Obst. stoff 100 Th. solcher Substanzen entsprechen) ermittelt. Das Unlösliche wurde bei 100° getrocknet gewogen und der Aschengehalt bestimmt; wo möglich wurde das Gewicht der Kerne oder Steine besonders ermittelt, und in einer besonders bereiteten Portion des Unlöslichen durch längeres Digeriren mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Bestimmung, wieviel so noch sich löste, der Gehalt an unlöslichen Pectinsubstanzen annähernd zu ermitteln gesucht.

In der anliegenden Tabelle bedeutet *Zucker* : Krümel- und Fruchtzucker; *fr. Säure* : die freie Säure, ausgedrückt als Aepfelsäurehydrat; *Eiweifssubst.* : eiweifsartige Substanzen; *Pectinsubst. u. a.* : lösliche Pectinsubstanzen, Gummi, Farbstoff, suspendirte Fette, gebundene organische Säuren; *Asche* : Aschenbestandtheile (die Aschenbestandtheile des Unlöslichen sind schon im Gewicht der Kerne, Schalen u. s. w. einbegriffen, und defshalb eingeklammert beigefügt); *Schalen u. a.* : Schalen und Cellulose. Für jede Frucht ist in den Bemerkungen noch angegeben das Jahr und der Name des sie untersuchenden Chemikers.

Bezüglich Fresenius' Betrachtungen über den Character der Obstarten als Nahrungsmittel, und wie im Allgemeinen und bei den einzelnen Obstarten der Wohlgeschmack durch die Zusammensetzung bedingt ist, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Getreide u. a. Samen. W. Mayer (1) hat umfassende Untersuchungen über das Verhältnifs der Phosphorsäure zu dem Stickstoff in einigen Samen ausgeführt. Bezüglich des seinem Verfahren bei der Aschenanalyse Eigenthümlichen ist bereits S. 582 ff. berichtet worden; die Resultate geben wir im Folgenden.

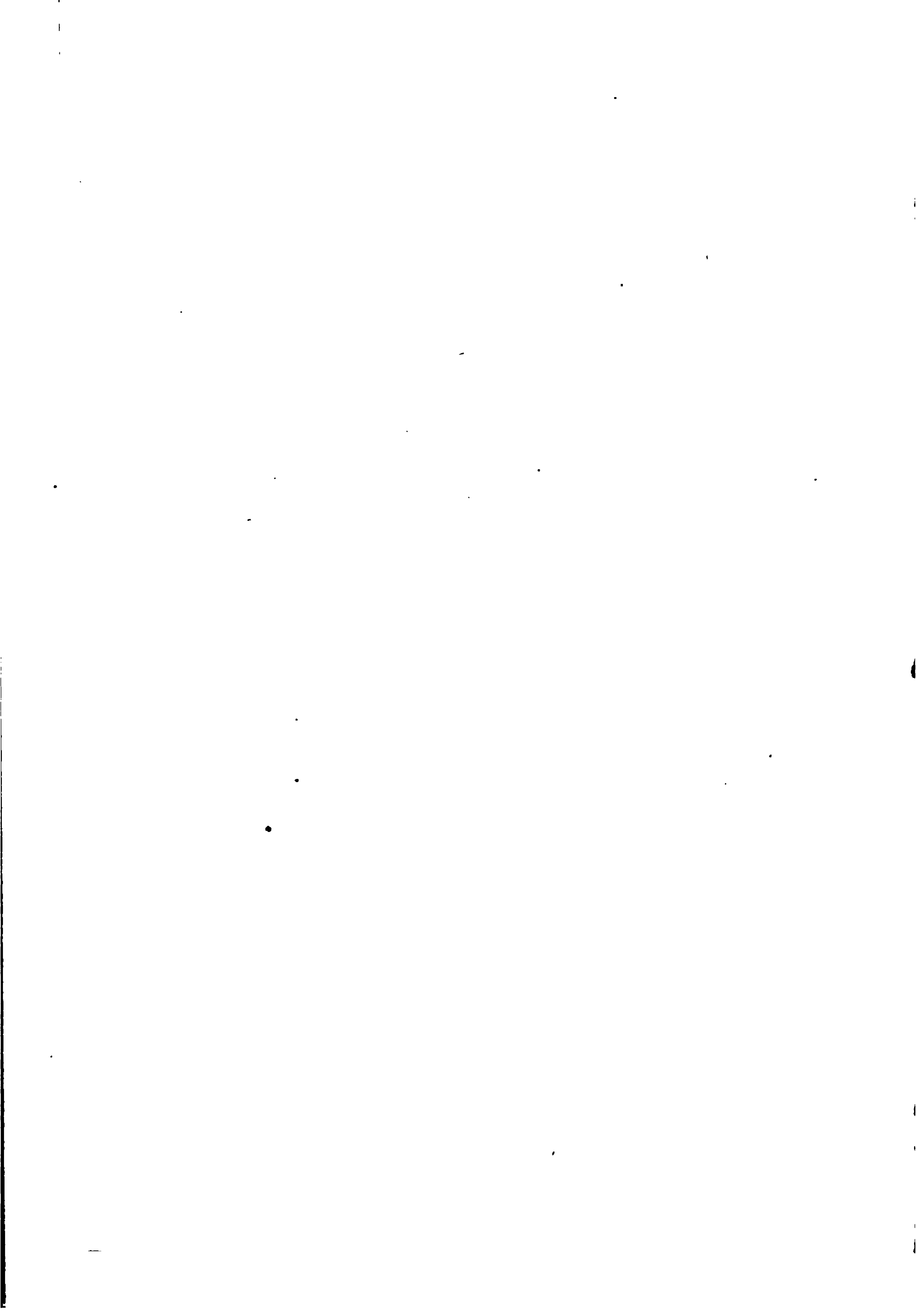
Die untersuchten Samen stammten von Schleifsheim in Oberbayern (Isargerölle im Untergrund, sonst Kalkboden mit sehr seichter Krume), Mönchshofen in Niederbayern (Lehm, Donaualluvion), Brennberg in der Oberpfalz (kalkhaltiger Lehm, Producte der Verwitterung von Granit und Gneifs), Illerfeld in Schwaben, Geisfeld, Litzendorf und Tiefenellern in Oberfranken (Jura), Triesdorf in Mittelfranken (sandiger Lehm und

(1) Ann. Ch. Pharm. CI, 129; im Ausz. J. pr. Chem. LXX, 491; Chem. Centr. 1857, 889; aus d. Schweiz. polytechn. Zeitschr. 1857, II, 59 in Dingl. pol. J. CXLVI, 59; Ann. ch. phys. [3] L, 185.

13	14	15	16	17	18a	18b	19
4,444	5,780	9,192	13,780	10,590	13,52	15,14	19,24
1,188	1,341	1,860	1,020	0,820	0,71	0,50	0,66
0,510	0,794	0,394	0,832	0,622			
1,444	0,555	2,031	0,498	0,220	4,07	3,46	2,95
0,414	0,858	0,566	0,360	0,377			
8,000	9,328	14,043	16,490	12,629	18,30	19,10	22,93
5,210	12,864	0,905	2,592	1,770	—	—	—
0,384	0,256	0,345	0,941	0,750	—	—	—
(0,074)	(0,550)	(0,089)	(0,117)	(0,077)	—	—	—
5,594	13,120	1,250	3,533	2,520	5,66	6,52	—
86,406	77,552	84,707	79,997	84,870	76,04	74,38	—

37b	37c	38	39	40	41	42a	42b
5,96	6,83	7,58	7,61	8,98	10,36	7,000	7,940
0,39	0,85	1,04	0,61	1,01	0,48	0,074	Spur
0,52	0,45	0,22				0,260	0,237
7,61	6,47	2,72	6,85	3,35	5,11	3,281	4,409
0,22	0,36	0,44				0,285	0,284
14,70	14,96	12,00	15,07	13,34	15,95	10,900	12,870
0,07	1,95	0,38	—	—	—	0,890	3,518
1,71		1,42	—	—	—	3,420	
1,49	1,05	1,16	—	—	—	1,340	0,605
(0,06)	(0,03)	(0,03)	—	—	—	(0,050)	(0,049)
3,27	3,00	2,96	2,44	4,58	2,18	5,150	4,123
82,03	82,04	85,04	82,49	82,13	81,87	83,950	83,007

1855, Vigelius), 31) sehr süſse italiänische (1855, Vigelius). —
. : 32) schöne, ziemlich groſse (1854, Sicherer), 33) sehr wohlschme-
se (1855, März), 34) kleine (1855, Brüning). — Pfirsiche : 35) groſse
(1854, Neubauer), 36) ähnliche Sorte (1855, Lenſsen). — Aepfel :
glische Reinette (a 1853 Remy; b 1854, Lenſsen; c 1855, Bethe;
ren von demselben Baume), 38) weiſser Tafelapfel (1854, Dietze);
er (1853, Remy), 40) weiſser Matapfel (1853, Remy), 41) englische
parmäne (1853, Remy). — Birnen : 42) süſse Rothbirne (a 1854,
b 1855, Seelheim).



Lehm), Gelchsheim in Unterfranken (fetter Thon), Gerhardsbrunn und Martinshöhe in der Rheinpfalz, und aus dem Garten des landwirthschaftlichen Vereins in München. Der Wassergehalt ist für lufttrockene Substanz, der Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Asche für bei 100° getrocknete angegeben.

Getreide u. s. Samen.

	Lufttr.	Getr. Substanz				Lufttr.	Getr. Substanz				Lufttr.	Getr. Substanz		
	HO	PO_5	N	Asche		HO	PO_5	N	Asche		HO	PO_5	N	Asche
1	14,16	1,014	2,38	—	12	13,47	1,185	2,29	2,19	23	13,16	1,129	2,15	—
2	13,61	1,086	2,21	2,22	13	14,33	1,053	1,93	—	24	13,77	1,176	2,20	2,69
3	13,86	1,044	2,37	2,05	14	12,43	1,163	2,31	—	25	12,36	1,081	1,96	—
4	11,77	1,005	2,32	—	15	13,16	1,156	2,31	2,04	26	13,94	1,048	1,90	—
5	14,19	1,004	2,18	—	16	13,10	1,149	2,26	—	27	13,71	1,045	1,95	—
6	14,24	1,019	2,19	—	17	13,83	1,125	2,32	—	28	12,51	1,017	1,95	—
7	13,12	0,998	2,25	—	18	13,68	1,060	2,18	—	29	10,75	0,971	1,94	—
8	14,06	0,929	2,14	—	19	11,04	1,027	2,24	1,89	30	13,24	0,930	1,92	—
9	13,59	0,991	2,36	—	20	10,97	1,009	2,21	—	31	13,02	0,927	1,83	2,63
10	14,31	0,931	1,96	—	21	13,11	0,997	2,18	—	32	14,02	0,912	1,96	2,79
11	13,74	0,903	1,91	2,07	22	13,39	0,935	2,01	2,36					

Roggen: 1) Sommerroggen von Schleifsheim; Winterroggen von 2) Schleifsheim, 3) Brennberg, 4) Mönchshofen, 5) Tiefenellern, 6) Geisfeld, 7) Gelchsheim, 8) Gerhardsbrunn, 9) Illerfeld, 10) Litzendorf, 11) Triesdorf. — Waizen: 12) Sommerwaizen von Schleifsheim, 13) arnautischer Waizen daher; Winterwaizen von 14) Triesdorf, 15) Gelchsheim, 16) Triesdorf (fast rein weifser Winterwaizen), 17) Geisfeld, 18) Litzendorf, 19) Mönchshofen (vor der völligen Reife geschnitten), 20) ebendaher, 21) Martinshöhe, 22) Brennberg. — Gerste: 23) vierzeilige von Schleifsheim; zweizeilige von 24) Schleifsheim, 25) Gerhardsbrunn, 26) Litzendorf, 27) Geisfeld, 28) Illerfeld, 29) Mönchshofen, 30) Gelchsheim, 31) Brennberg, 32) Triesdorf.

	Lufttr.	Getr. Substanz				Lufttr.	Getr. Substanz				Lufttr.	Getr. Substanz		
	HO	PO_5	N	Asche		HO	PO_5	N	Asche		HO	PO_5	N	Asche
33	13,13	0,965	1,80	3,64	42	13,79	1,153	2,38	—	51	12,49	1,469	5,06	—
34	11,79	0,931	1,89	3,59	43	13,58	1,148	2,30	—	52	11,84	1,288	4,82	—
35	13,62	0,900	1,92	—	44	12,56	1,138	2,64	—	53	14,57	1,040	4,00	—
36	12,81	0,879	1,68	—	45	13,88	0,860	1,81	—	54	12,94	0,913	1,74	—
37	13,14	0,869	1,82	—	46	9,58	1,458	4,87	3,45	55	13,29	0,200	2,01	0,58
38	12,36	0,861	1,78	3,01	47	8,99	1,408	4,81	—	56	13,05	0,485	2,19	1,29
39	13,86	0,833	1,86	—	48	13,62	1,025	4,25	2,91	57	13,61	0,249	2,44	0,68
40	16,40	0,845	1,54	—	49	10,12	1,189	3,73	—	58	13,59	2,820	4,32	5,72
41	13,81	0,801	1,63	—	50	9,41	1,054	3,49	—					

Hafer von 33) Triesdorf, 34) Illerfeld, 35) Gerhardsbrunn, 36) Litzendorf, 37) Schleifsheim, 38) Brennberg, 39) Geisfeld, 40) Gelchsheim, 41) Tiefenellern. — Emmer: 42) Sommeremmer von Schleifsheim, 43) Winteremmer daher. — Spelz: 44) Winterspelz von Illerfeld, 45) von Schleifsheim. — Erbsen: 46) Auslöserbsen aus dem Garten, 47) böhmische Felderbsen daher, 48) Felderbsen von Schleifsheim. — Bohnen: 49) Zwergbohnen aus dem Garten, 50) Zierstangenbohnen daher, 51) Magazanbohnen von Schleifsheim, 52) solche von Pöttmes. — 53) Wicken von Schleifsheim. — 54) Mais von Schleifsheim. — 55) Superfeines Waizenmehl, 56) ordinäres. 57) Suppengries aus Waizen. 58) Grobe Waizenkleie.

Getreide u. a. Samen.

Auf 1 Th. Phosphorsäure sind enthalten an Stickstoff: im Roggen 2,0 bis 2,4 (im Mittel 2,2), im Waizen 1,8 bis 2,2 (2,0), in der Gerste 1,8 bis 2,1 (1,9), im Hafer 1,8 bis 2,2 (2,0), im Emmer 2,0 bis 2,1, im Spelz 2,1 bis 2,3, in Erbsen 3,8 bis 4,1, in Bohnen 3,1 bis 3,7, in Wicken 3,8, in Mais 1,9, in feinem Waizenmehl 10,1, in ordinärem 4,5, in Gries aus Waizen 9,8, in Waizenkleie 1,5.

Mayer leitet aus diesen Untersuchungen und aus den durch andere Forscher, deren Arbeiten er discutirt, bereits früher festgestellten Thatsachen folgende Resultate ab. Der Gehalt der Getreidekörner an Wasser ist sehr constant, auch wenn dieselben unter den verschiedensten klimatischen und Bodenverhältnissen gewachsen sind. Verhältnifsmäfsig nicht so constant ist der Gehalt derselben an Phosphorsäure und an Stickstoff, welcher in bestimmten, ziemlich engen Grenzen schwankt. (Viele, namentlich durch ältere Analysen ergebene Abweichungen hiervon betrachtet Mayer als auf mangelhaften Methoden der Einäscherung und der Analyse beruhend.) Der Aschengehalt der von den Spelzen befreiten Getreidearten variirt ebenfalls innerhalb enger Grenzen; beim ungeschälten Getreide sind die Schwankungen gröfser, weil der Aschengehalt wesentlich abhängt von dem Gewichtsverhältnifs der Spelze zur Frucht. Die verschiedenen, von einer und derselben Frucht gemahlenen Mehlsorten enthalten, je weifser und feiner sie sind, um so weniger Stickstoff, um so weniger Salze und in diesen um so weniger phosphors. Verbindungen; sie haben als plastisches Nahrungsmittel geringeren Werth als die s. g. geringeren Sorten. Die Kleie von Getreide ohne Spelzen enthält eine sehr grofse Menge von Stickstoff und von Salzen; die Asche derselben besteht gröfstentheils aus phosphors. Verbindungen und enthält nur wenig Kieselsäure, sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von der Asche der Spelzen; die Kleie ist als höchst werthvolles Nahrungsmittel zu betrachten. Die Früchte der Leguminosen enthalten mehr Stickstoff und meist mehr Phosphorsäure, als die der Getreidearten. Die Asche der Getreidekörner enthält die Phosphorsäure als zweibasisch-, die der Legumi-

Getreide u. a. Samen.

nosen als dreibasisch-phosphors. Salze (doch ist in den unveraschten Früchten der Leguminosen die Phosphorsäure wohl in derselben Modification, wie in den Getreidekörnern enthalten). Die Existenz der Eiweifsstoffe ist bedingt durch die Gegenwart der phosphors. Verbindungen; zwischen den Eiweifsstoffen und der Phosphorsäure bestehen bestimmte Verhältnisse, in der Art, dafs mit der Zunahme der Menge der ersteren auch die der letzteren proportional wächst (1). Diefs Verhältnifs ist für jeden der Eiweifsstoffe (das lösliche Pflanzeneiweifs, das Legumin, den Kleber) ein anderes; die Früchte der Leguminosen, in welchen hauptsächlich Legumin mit löslichem Eiweifs vorkommt, enthalten auf dieselbe Menge Phosphorsäure $1^1/_2$- bis 2 mal so viel Stickstoff, als die Getreidekörner, deren Eiweifskörper vorzugsweise aus Kleber mit wenig löslichem Eiweifs bestehen. Wenn einer dieser Eiweifskörper im Samen derselben Pflanzenart und Varietät in gröfserer oder geringerer Menge durch einen anderen vertreten ist, wie Millon (2) dies z. B. für Waizen gezeigt hat, so wird dadurch natürlich das Verhältnifs des Stickstoffs zur Phosphorsäure abgeändert. In den Getreidekörnern scheint das lösliche Eiweifs vorzugsweise in dem mittleren, stärkmehlreichen Theil enthalten zu sein, während die äufseren Theile des Samens die gröfste Menge von Kleber und mit diesem die gröfste Menge von Phosphorsäure enthalten. Aus der Gesammtmenge der Asche einer Frucht kann man nur sehr bedingt auf den Gehalt der letzteren an Stickstoff schliefsen, weil die Asche neben den Bestandtheilen, die zum Stickstoff, respect. zu den Eiweifsstoffen in unmittelbarer Beziehung stehen, auch solche enthält, bei welchen dies nicht der Fall ist, und weil sich die Basen, mindestens bis zu einem gewissen Grade, vertreten können. Aus dem Schwefelsäuregehalt der Aschen,

(1) Boussingault (Ann. ch. phys. [3] L, 479) bemerkt, dafs er eine solche Beziehung schon früher wahrgenommen. — (2) Jahresber. f. 1854, 789 f.

Getreide u. a. Samen.

bereitet nach den bisher üblichen Methoden, kann kein Schlufs auf den Schwefelgehalt der organischen Substanz gezogen werden, aus welcher die Asche erhalten wurde (1).

Eine ausführliche, auf umfassende Versuchsreihen gestützte Untersuchung von Lawes und Gilbert (2) über den Ertrag an Waizen, die Zusammensetzung der Körner und des Strohs (namentlich der ersteren) in verschiedenen Jahren und unter dem Einflusse verschiedenartiger Düngung, sowie über die Ausgiebigkeit dieser Waizensorten an Mehl und Kleie bei dem Mahlen und die Zusammensetzung dieser Producte, läfst keinen den Grenzen dieses Berichtes sich einpassenden Auszug zu; wir müssen auf die Abhandlung verweisen.

Brod.

Lawes und Gilbert (3) haben ferner eine Tabelle berechnet, welche die Zusammensetzung von Waizenbrod, je nach der aus einem gewissen Gewichte Mehl hervorgebrachten Menge Brod und je nach der Zusammensetzung des Mehls, geben soll. Versuche, welche Mège-Mouriès' Verfahren der Brodbereitung (4) als vortheilhaft bestätigten, hat Lüdersdorff (5) mitgetheilt. Ueber Brodfabriken mit continuirlichem Betrieb und möglichst zweckmäfsiger Benutzung der abgehenden Wärme hat C. Schinz (6) geschrieben. E. A. Hadow (7) hat die verschiedenen Verfahren, Alaun in Brod nachzuweisen, besprochen und angegeben, dafs sich dieser Zusatz leicht erkennen lasse durch die intensivere Färbung, welche solches Brod in frisch bereitetem verdünntem Campecheholz-Absud annimmt.

(1) Vgl. S. 584. — (2) Chem. Soc. Qu. J. X, 1; Anzeige der Untersuchung Chem. Gaz. 1857, 194; Pharm. J. Trans. XVI, 561. — (3) Chem. Soc. Qu. J. X, 269; aus Wilda's landwirthschaftl. Centralbl., 5. Jahrg., 171 in Chem. Centr. 1857, 675. — (4) Jahresber. f. 1856, 809 ff. — (5) Aus d. Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preufsen, 1857, 132 in Dingl. pol. J. CXLV, 316. — (6) Dingl. pol. J. CXLIV, 295. — (7) Chem. Soc. Qu. J. X, 103; Pharm. J. Trans. XVII, 237; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 378.

Zuckerfabrikation.

Renner (1) machte Mittheilungen über die Untersuchung der in den Zuckerfabriken angewendeten Knochenkohle bezüglich ihres Kalkgehalts; Bobierre (2) über den Sandgehalt von Thierknochen, die zur Fabrikation von Thierkohle aus den La Plata-Staaten bezogen waren, und (3) über einige beim Raffiniren des Zuckers mit Blut und Knochenkohle beobachtete Thatsachen. Ueber ein Verfahren Oxland's, bei der Zuckerraffinerie saure phosphors. Thonerde mit Knochenkohle an der Stelle von Blut anzuwenden, gab Daubeny (4) einige Auskunft; Basset (5) beschrieb Versuche, die nach einem von Garcia entdeckten Verfahren angestellt waren: zur Läuterung des Zuckers und namentlich zur Beseitigung des in dem Saft gebliebenen Kalks, nach der Anwendung des letzteren, Seifen anzuwenden. Ueber die Anwendung des Thonerdehydrats (6) als Entfärbungsmittel bei der Zuckerfabrikation machten Mène (7) und Cefsner u. Kletzinsky (8) Mittheilungen.

Wein.

Die Zusammensetzung einiger Sorten württembergischer Weine von verschiedenen Jahrgängen untersuchte P. Bronner (9), Bazan (10) die einiger spanischen Weine. Ueber gegypste Weine schrieb Hugounenq (11), Petiot (12) über Weinbereitung mit Zusatz von Zucker und Wasser

(1) Dingl. pol. J. CXLIV, 369; Chem. Centr. 1857, 610. — (2) Compt. rend. XLV, 485; Dingl. pol. J. CXLVI, 306. — (3) Compt. rend. XLV, 596; Dingl. pol. J. CXLVI, 307. — (4) Pharm. J. Trans. XVII, 220; Instit. 1858, 16. — (5) Compt. rend. XLV, 1097; Instit. 1858, 3; Dingl. pol. J. CXLVII, 129. — (6) Die bereits früher von Howard vorgeschlagen war (Dingl. pol. J. XIX, 384). — (7) J. chim. méd. [4] III, 678; Dingl. pol. J. CXLVI, 309. — (8) Aus Böttger's polytechn. Notizbl. 1857, Nr. 23 in Dingl. pol. J. CXLVI, 376; Chem. Centr. 1858, 38. — (9) Ann. Ch. Pharm. CIV, 55; aus d. Württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwirthsch. 1857, Beilage 18 in Dingl. pol. J. CXLVI, 144; Chem. Centr. 1857, 785. — (10) J. chim. méd. [4] III, 405. — (11) J. pharm. [3] XXXI, 262; Dingl. pol. J. CXLVI, 149; vgl. auch J. chim. méd. [4] III, 184. — (12) Aus d. Bull. de la Soc. d'Encourag., August 1857, 559 in Dingl. pol. J. CXLVII, 61.

zu dem Most oder zu den Trestern, R. B. Günther (1) über Weinverderbnifs, Weinfälschung und künstliche Weinfabrikation; Ville (2) veröffentlichte Untersuchungen über die in unverfälschtem und in verfälschtem Wein enthaltenen unorganischen Substanzen.

Aepfelwein. H. Rousseau (3) untersuchte die Zusammensetzung einer Anzahl Proben von Aepfelwein aus der Bretagne.

Kaffee. A. Vogel d. j. (4) fand in lufttrockenen ungerösteten Kaffeebohnen 6,5, in gerösteten (nach 24 stündigem Stehen an der Luft) 5 pC. Wasser; in ungebranntem Kaffee 3,4 u. 3,5 pC. Asche (darin 80 pC. Lösliches), in frisch gebranntem 4,0 u. 4,1 pC. Asche (darin 75 pC. Lösliches), in dem bei einmaligem Extrahiren des gebrannten Kaffee's mit siedendem Wasser gebliebenen Rückstand 1,8 u. 2,0 pC. Asche (darin 14 pC. Lösliches), in dem vollständig 'erschöpften Satz 1,2 u. 1,3 pC. Asche (darin 11,3 pC. Lösliches). Ungebrannte gepulverte Kaffeebohnen gaben an siedendes Wasser 25, geröstete 39 pC. lösliche Bestandtheile ab. Benzol entzieht dem Kaffee Fett und, bei dem Verdunsten der Lösung auskrystallisirendes, Caffeïn (5).

Trinkwasser. Guinier (6) beschrieb für das Reinigen von Wasser und anderen Flüssigkeiten eine neue Art von Kohlefiltern; J. Schlumberger (7) beschrieb Bernard's Verfahren, Wasser durch Filtriren durch präparirte Scherwolle klar zu machen.

Medlock (8) hat die Einwirkung des Brunnen- und Flufswassers auf Blei einer erneuten Untersuchung unter-

(1) Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCIII, 112. — (2) Ann. min. [5] XII, 629. — (3) J. chim. méd. [4] III, 321. — (4) N. Jahrb. Pharm. VIII, 193; Instit. 1858, 164. — (5) Ueber die Ausziehung des Caffeïns mittelst Benzol machte Vogel noch Mittheilungen im Kunst- u. Gewerbebl. f. Bayern 1858, 27; Dingl. pol. J. CXLVII, 395; Chem. Centr. 1858, 367. — (6) Aus Armengaud's Génie industriel, August 1857, 90 in Dingl. pol. J. CXLVI, 412. — (7) Aus d. Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse 1857, Nr. 141 in Dingl. pol. J. CXLVII, 60. — (8) Phil. Mag. [4] XIV, 202; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 277; Dingl. pol. J. CXLIV, 284; J. pharm. [3] XXXIII, 237; Arch. ph. nat. XXXVI, 354.

worfen. Dafs in solches Wasser bei der Leitung durch Bleiröhren Blei übergehen kann, beruht nach ihm namentlich auf dem Gehalt des Wassers an stickstoffhaltigen organischen Substanzen, aus welchen sich Ammoniak bildet, das in salpetrige Säure übergeht (ein Gehalt an salpetriger Säure sei im Themsewasser nachweisbar enthalten); das salpetrigs. Ammoniak greife das Blei an, unter Bildung von neutralem und dann von basischem salpetrigs. Bleioxyd, das durch vorhandene Kohlensäure zu kohlens. und neutralem salpetrigs. Bleioxyd zersetzt werde, welches letztere dann die Einwirkung auf das Blei wieder fortsetze. Medlock kommt zu den Resultaten : die Einwirkung des Wassers auf Blei beruhe allein auf der Anwesenheit von salpetriger und Salpetersäure, die aus den im Wasser enthaltenen organischen Substanzen und Ammoniak entstehen; Wasser, welches weder diese Säuren, noch Körper welche sie bilden können, enthält, sei ohne Einwirkung auf Blei und könne durch Bleiröhren geleitet und in bleiernen Behältern aufbewahrt werden; Gegenwart von Kohlensäure sei in so fern günstig, als sie aus dem bei Anwesenheit jener Säuren sich bildenden basischen Bleisalz den gröfsten Theil des Blei's ausfälle und nur wenig neutrales Salz in Lösung lasse. — In einer späteren Abhandlung (1) untersuchte Medlock das Verhalten von Brunnen- und Flufswasser gegen Eisen. Er fand, dafs unreines Wasser bei längerer Berührung mit einer grofsen Oberfläche von Eisen den Gehalt an organischer Substanz fast vollständig verliert. Er ist der Ansicht, das Eisen bewirke Bildung von salpetriger Säure aus dem Stickstoffgehalt der vorhandenen organischen Substanz oder des Ammoniaks, und die salpetrige Säure wiederum oxydire die vorhandene faulende oder fäulnifsfähige Substanz. Ein hierauf gegründetes Verfahren

Trinkwasser.

(1) Phil. Mag. [4] XV, 48; im Ausz. Arch. ph. nat. [nouv. pér.] I, 378.

zum Reinigen des Wassers hat Medlock sich in England patentiren lassen (1).

Brennstoffe.

Verschiedene österreichische Stein- und Braunkohlen wurden von C. v. Hauer (2) untersucht, die Steinkohlen Sachsens von W. Stein (3), die in Paris und im nördlichen Frankreich zur Verwendung kommenden fossilen Brennstoffe von Marsilly (4), fossile Brennstoffe Algeriens von Marigny (5) und Vatonne (6). Ueber die Vercoakung der Steinkohlen hat Pieczonka (7) seine Erfahrungen mitgetheilt; Stölzel (8) hat eine aschenreiche Coakssorte untersucht und die Bestimmungen des Brennwerths nach Berthier's Methode und nach der organischen Analyse verglichen.

Beleuchtungsstoffe. Leuchtgas.

E. Kopp (9) hat ein Verfahren zur ununterbrochenen Darstellung von Leuchtgas vorgeschlagen; Lissajous (10) hat über Lacarrière's Apparat berichtet, Leuchtgas zur Vergröſserung der Leuchtkraft desselben mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff zu sättigen.

(1) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, October 1857, 313 in Dingl. pol. J. CXLVI, 228. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1856, Hft. 4, 805 ff.; ferner 1857, Hft. 1, 151 ff., Hft. 2, 361 ff., Hft. 3, 612 ff. — (3) Aus d. Mitth. des Hannover'schen Gewerbever. 1857, 152 in Dingl. pol. J. CXLVI, 68; Chem. Centr. 1857, 643. — (4) Ann. min. [5] XII, 347; Bericht von Pelouze Compt. rend. XLVI, 882; Instit. 1858, 167. — (5) Ann. min. [5] XI, 673; XII, 686. — (6) Ann. min. [5] XII, 686. — (7) Dingl. pol. J. CXLIII, 195. — (8) Dingl. pol. J. CXLVI, 188; Chem. Centr. 1857, 893. — (9) Aus d. Technologiste, October 1856 durch d. Schweiz. polytechn. Zeitschr. 1857, II, 57 in Dingl. pol. J. CXLV, 286. — (10) Aus d. Bull. de la Soc. d'Encourag., Mai 1857, 271 in Dingl. pol. J. CXLV, 208.

Paraffin u. a. Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

Ueber die Gewinnung fester und flüssiger Destillationsproducte, die namentlich zur Beleuchtung dienen, aus fossilen Substanzen sind auch 1857 zahlreiche Aufsätze veröffentlicht worden, die wir hier nur kurz aufzählen können. Die Darstellung und Reinigung solcher Producte besprach namentlich Vohl (1). Ueber die Ausgiebigkeit verschiedener Kohlensorten an leichten und schweren Oelen, Paraffinmasse u. a. machten B. Hübner und R. Vörkel (2) Mittheilung; Vohl (3) gab eine Uebersicht, wieviel an flüchtigen Beleuchtungsstoffen aus verschiedenen bituminösen u. a. Fossilien gewonnen werden kann; eben solche Uebersichten veröffentlichten P. Wagenmann (4) und C. Müller (5). Th. Engelbach (6) gab eine allgemeine Betrachtung der Destillationsproducte fossiler u. a. Substanzen als Beleuchtungsmittel und untersuchte speciell die Destillationsproducte des bituminösen Sandes von Heide in Holstein. B. Hübner (7) machte Mittheilung über die fabrikmäfsige Verarbeitung der Braunkohlen auf Photogen, Paraffin u. a.; Vohl über die Ausbeute an solchen Producten aus Braunkohlen von der Rhön (8), aus Torf von Rostockina in Rufsland (9) und aus württembergischem Posidonienschiefer (10). Die Leuchtkraft von Schieferölen untersuchte Orth (11).

Oel; Talg; Stearinsäure.

Einen Apparat, Oel durch Behandlung mit Schwefelsäure, Beseitigung der Säure mittelst kalkhaltigen Wassers, Filtriren des Oels durch Aetzkalk oder Magnesia und dann

(1) Ann. Ch. Pharm. CIII, 283. — (2) Dingl. pol. J. CXLIII, 148; Chem. Centr. 1857, 130. — (3) Dingl. pol. J. CXLV, 51. — (4) Dingl. pol. J. CXLV, 309; Chem. Centr. 1857, 691. — (5) Dingl. pol. J. CXLVI, 210; Chem. Centr. 1858, 47. — (6) Ann. Ch. Pharm. CIII, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXXII, 174; Chem. Centr. 1857, 821. — (7) Dingl. pol. J. CXLVI, 211, 418. — (8) Dingl. pol. J. CXLIII, 363. — (9) Dingl. pol. J. CXLIV, 444; Chem. Centr. 1857, 595. — (10) Dingl. pol. J. CXLV, 47. — (11) Aus d. Württemb. Gewerbebl. 1857, Nr. 20 in Dingl. pol. J. CXLIV, 398.

Oel; Talg; Stearinsäure. durch Oelkuchenmasse zu raffiniren, hat Cockkenifeck (1) beschrieben. Jünnemann (2) beschrieb ein Verfahren, eine zu guten Kerzen geeignete Masse darzustellen durch Behandeln der aus Talg abgeschiedenen fetten Säuren mit Untersalpetersäure haltender Salpetersäure und Destilliren mit überhitztem Wasserdampf. J. R. Wagner (3) machte den Vorschlag, bei der Stearinfabrikation statt des Kalks zur Verseifung des Fettes Schwefelbaryum anzuwenden, welches in Wasser gelöst durch sein Zerfallen zu Barythydrat und Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum kräftiger als Kalk wirke, und mit der Stearinfabrikation die von gefälltem schwefels. Baryt (Permanentweifs) oder essigs. Baryt zu verbinden.

Gerberei. Leder. Stenhouse (4) fand, dafs bei dem Kochen der dünneren Arten von gewöhnlichem Leder, zerkleinertem s. g. Oberleder, mit 15 pC. Kalkhydrat und viel Wasser unter einem Druck von 2 Atmosphären das Leder fast vollständig zersetzt wird, die Gerbsäure sich mit dem Kalk verbindet und eine Leim-

(1) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, März 1857, 188 in Dingl. pol. J. CXLV, 19. Brunner (aus d. Berner Mitth., December 1857, Nr. 402 in Dingl. pol. J. CXLVII, 135; Chem. Centr. 1858, 382) giebt für die Entfärbung fetter Oele das Verfahren an, das Oel mit Wasser, das mit Gummi oder Stärkekleister dickflüssiger gemacht ist, zur Emulsion anzurühren, diese mit gut ausgeglühter, gröblich zerstofsener, staubfreier Holzkohle (2 Th. auf 1 Th. Oel) gut durchzuarbeiten, die taigartige Masse bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockene zu bringen, aus dem Rückstand das Oel in der Kälte mit Aether auszuziehen, und aus dem Auszug den Aether im Wasserbad abzudestilliren. Olivenöl und Nufsöl wurden so vollkommen entfärbt. Auf Oel, welches nicht in Emulsion gebracht wurde, wirkte Kohle nicht ein. — (2) Aus d. polytechn. Notizbl. 1857, Nr. 20 in Chem. Centr. 1858, 118; Dingl. pol. J. CXLVI, 156. — (3) Dingl. pol. J. CXLIII, 182; J. pr. Chem. LXX, 127. — (4) Pharm. J. Trans. XVII, 119; Ann. Ch. Pharm. CIV, 239; im Ausz. Dingl. pol. J. CXLVII, 70; J. pr. Chem. LXXIII, 185; Chem. Centr. 1858, 224.

Leder.

lösung entsteht, die abgedampft einen guten Leim giebt. Aus solchem Leder wurden 15 bis 36, durchschnittlich 25 pC. Leim erhalten. Dickeres Leder, s. g. Sohlleder und ähnliches, gab hingegen bei gleicher Behandlung nur Spuren von Leim ab; ebenso länger (10 bis 12 Jahre) aufbewahrtes dünneres Leder. Diese Abweichungen in dem Verhalten der verschiedenen Lederarten scheinen nicht auf einer Ungleichheit in der chemischen Zusammensetzung zu beruhen; es ergab:

	Neues Sohlleder		Neues Oberleder		Altes Oberleder	
Kohlenstoff .	50,81	50,58	46,67	48,00	49,73	49,79
Wasserstoff .	5,94	5,64	5,53	5,17	5,21	5,15
Stickstoff .	9,52	9,21	8,25	8,12	9,12	9,00
Asche . . .	1,08	1,00	2,67	2,66	1,73	1,75

Stenhouse bemerkt noch, dafs von den Versuchen, die für das Gaarmachen von dickem Leder nöthige Zeit abzukürzen, nur der sich practisch bewährt habe, die Häute öfters aus der Lohgrube herauszunehmen, theilweise trocknen zu lassen und wieder einzulegen, damit an die Stelle der erschöpften Lohebrühe in den Häuten frische trete.

J. Johnson (1) liefs sich ein Verfahren patentiren, aus Lederabfällen durch längeres Kochen derselben mit Alkalilösung (Natronlauge von 1,025 sp. G. z. B.) die Gerbsäure auszuziehen, welche in der Lösung durch Säuren frei gemacht wieder zum Gerben oder zur Färberei dienen könne, und aus dem Rückstand, nach gänzlicher Ausziehung der Gerbsäure, Leim zu sieden.

Anwendung der Pflanzenfaser.

Ueber Veränderungen des Holzes in Wasser u. a. vgl. S. 492 f.

Vohl (2) machte Mittheilung über das Conserviren des Holzes mittelst s. g. Kreosots (Steinkohlentheeröls), und

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, Januar 1857, in Dingl. pol. J. CXLV, 467. — (2) Dingl. pol. J. CXLIV, 448.

über die Anwendung des reineren Kreosots und des Phenols, wie diese bei der Photogenfabrikation gewonnen werden, zu demselben Zweck und zum Conserviren von Schiffstauen und Segelwerk (diese Gegenstände sollen erst mit verdünnter Leimlösung, dann mit Lohbrühe, zuletzt mit Kreosotlösung in alkalihaltigem Wasser behandelt werden). — Hinsichtlich verschiedener Verfahren, durch Imprägniren von Eisenbahnschwellen diese zu conserviren, sind die Resultate, wie sie sich bei längerer Praxis herausstellten, bekannt geworden (1).

Bleichen. Für das Bleichen der Papiermasse hat de Koninck (2) Vorschläge gemacht, die sich an den von Didot (3) anschliefsen, zur Zersetzung des Chlorkalks künstlich dargestellte Kohlensäure zu benutzen; de Koninck hält auch die Anwendung anderer verdünnter Säuren für zulässig.

Färberei. Bolley (4) machte Mittheilung über Anwendung und Darstellung des s. g. Indigpurpurs; Verdeil und Michel (5) über die Darstellung von Krappextract (durch Extrahiren der Krappwurzel mit alkalischer Flüssigkeit, Fällen der Lösung mit Säure, Lösen des Niederschlags in Alkohol oder Holzgeist, Abdestilliren des Lösungsmittels); J. Higgin (6) über die Reinigung des Garancins; Arnaudon (7) über das Färben von Wolle mit Krappfarbstoff (dem Rückstand aus alkoholischem Krappextract) in wässeriger Glycerinlösung; C. Köchlin und E. M. Plessy (8) über das Krappviolett und seine Umwandlung in Krapproth durch Abziehen und Substitution des Beiz-

(1) Aus d. Eisenbahnzeitung 1857, Nr. 29 in Dingl. pol. J. CXLVII, 186; Polytechn. Centralbl. 1857, 1206; Chem. Centr. 1857, 779. — (2) Aus d. Lütticher Revue universelle, 1857, 181 in Dingl. pol. J. CXLIV, 359. — (3) Jahresber. f. 1855, 901. — (4) Aus d. Schweiz. polytechn. Zeitschr. 1857, II, 118 in Dingl. pol. J. CXLVI, 366. — (5) Aus d. London Journ. of Arts, October 1857, 233 in Dingl. pol. J. CXLVI, 217. — (6) Aus d. London Journ. of Arts, September 1857, 134 in Dingl. pol. J. CXLVI, 142. — (7) Cimento VI, 125; aus d. Technologiste, Jan. 1858, 191 durch das Polytechn. Centralbl. 1858, 428 in Dingl. pol. J. CXLVII, 465. — (8) Aus d. Moniteur industriel, Juni 1857, Nr. 2165 in Dingl. pol. J. CXLV, 53.

mittels; Gatty (1) über die Anwendung von Salzen bei dem Färben der Baumwolle mit Blauholz u. a.; E. M. Plessy (2) über ein Reagens auf den Farbstoff des Campecheholzes (wird ein Campecheholz-Extract oder wässerige Hämatoxylinlösung mit überschüssigem Aetznatron und dann mit Thonerde-Natron versetzt, so entsteht ein reichlicher, in dem Natron unlöslicher Niederschlag); Penny (3) über die Prüfung der Cochenille; Brooman (4), Meister (5) und G. White (6) über die Anwendung des Murexids zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide; J. R. Wagner (7) über das Rothfärben und Erschweren der Seide (auch über das Färben von Wolle und animalisirter Baumwolle) mittelst salpeters. Quecksilberlösung (8); Sacc (9) über die Fixirung von Schwefelmetallen im Baumwolldruck.

Ueber die Behandlung der zum Zeugdruck bestimmten Gewebe mit Leim und Gerbsäure, mit Wasserglas u. a. hat Kuhlmann (10) Mittheilung gemacht.

Haeffely (11) bemerkt bezüglich des von ihm angege-

(1) Aus d. London Journ. of Arts, August 1857, 92 in Dingl. pol. J. CXLV, 467. — (2) Aus d. Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse, 1856, Nr. 136 in Dingl. pol. J. CXLIII, 158. — (3) Aus d. Rep. of the 25. Meeting of the British Assoc., 1855, 68 in J. pr. Chem. LXXI, 119. — (4) Aus d. Repertory of Patent-Inventions, Januar 1857, 61 in Dingl. pol. J. CXLIV, 68. — (5) Aus d. deutschen Gewerbezeitung 1857, Hft. 4 in Dingl. pol. J. CXLV, 156. — (6) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, October 1857, 303 in Dingl. pol. J. CXLVI, 236. — (7) Aus d. Würzburger gemeinnützigen Wochenschr. 1857, Nr. 22 in Dingl. pol. J. CXLIV, 465. Zur Unterscheidung von Seide und Wolle und der Bestimmung des Verhältnisses beider in einem Gewebe hat Barreswil (J. pharm. [3] XXXII, 123; Dingl. pol. J. CXLVIII, 318) ein Verfahren angegeben, welches sich darauf gründet, daſs die gewöhnliche Salpetersäure in der Kälte Seide rasch auflöst, Wolle nicht angreift. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1849, 609; f. 1850, 618. — (9) Aus d. Schweiz. polytechn. Zeitschr. 1857, II, 175 in Dingl. pol. J. CXLVII, 216; Chem. Centr. 1858, 347. — (10) Compt. rend. XLIV, 539; Polytechn. Centralbl. 1857, 725; Dingl. pol. J. CXLV, 60. — (11) Aus d. Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse 1856, Nr. 136 in Dingl. pol. J. CXLIV, 66.

Färberei. benen Verfahrens zur Darstellung von zinns. Natron (1) dafs man Natronlauge sogleich mit Bleiglätte und granulirtem Zinn zusammenbringen und bis zur vollständigen Lösung des Zinns kochen kann. Wird die von dem niederfallenden Blei getrennte Flüssigkeit bis zu 1,3 spec. Gew. eingedampft, so scheiden sich während des Kochens perlmutterglänzende Krystalle NaO, $SnO_2 + 3HO$ ab, die sich, wenn man unter Umrühren erkalten läfst, wieder lösen, und aus dieser Lösung krystallisirt bei ruhigem Stehen ein Salz NaO, $SnO_2 + 8HO$. Bei längerem Stehen einer wässerigen Lösung dieser Krystalle schlägt sich metazinns. Natron, im leeren Raum getrocknet NaO, $Sn_5O_{10} + 8HO$, nieder; in der Wärme findet die Ausscheidung desselben als krystallinischen Pulvers sogleich statt. — G. J. Jacobson (2) machte Mittheilung darüber, dafs man das Zinn von Weifsblech-Abfällen durch Kochen derselben mit einer Lösung von Bleiglätte in Natronlauge zu zinns. Natron umwandeln (3) und als solches verwerthen kann; Bolley (4) nach Versuchen von Marti über denselben Gegenstand dund arüber, dafs aus fein zertheiltem bleihaltigem Zinn nach Haeffely's Verfahren der ganze Zinngehalt ausgezogen werden kann und bleifreies zinns. Natron erhalten wird.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 902. — (2) Chem. Centr. 1857, 232; Dingl. pol. J. CXLIV, 116. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 638. — (4) Aus d. Schweiz. polytechn. Zeitschr. 1857, II, 92 in Dingl. pol. J. CXLV, 313.

Mineralogie.

Anknüpfend an Angaben Ginanni's über Veränderungen von Mineralien während der Aufbewahrung in Sammlungen, Färbung von Quarz z. B. und Neubildung von Quarzkrystallen, theilt R. Hermann (1) mit, dafs in seiner Sammlung eine weifse plastische Masse aus den Zwischenräumen der Basaltsäulen von Stolpen in Sachsen allmälig zu einem Haufwerk von weifsen, dem Skolezit ähnlich sehenden Krystallnadeln geworden sei, auch auf Bruchflächen von Quarz sich allmälig Krystallflächen gebildet haben.

Allgemeines. Mineralbildungen.

Ueber künstliche Mineralbildung vgl. namentlich S. 164 f.

R. Hermann (2) hat ein Mineralsystem veröffentlicht, in welchem er ein wirkliches Princip der Eintheilung consequent durchzuführen sucht. Er sondert die Mineralien in elf Klassen : Elemente und Verbindungen isomorpher Elemente unter einander; Erze oder Verbindungen von Os, Te, Bi, Sb, As, Se und S; Haloïde oder Verbindungen von Fl, Cl, Br und J; Oxyde; Spinelloïde oder Verbindungen von R_2O_3; Silicate; Carbonate; Nitrate; Verbindungen von SO_3, CrO_3, VO_3; Verbindungen von PO_5, AsO_5, SbO_5;

Classification der Mineralien.

(1) J. pr. Chem. LXXII, 25. — (2) Heteromeres Mineralsystem; Moskau 1856.

Classification der Mineralien.

Verbindungen von TiO_2, WO_3, MoO_3 und den tantalähnlichen Säuren. Jede Klasse zerfällt in sieben Unterabtheilungen, die durch die sechs Krystallsysteme und einen Anhang von Mineralien mit nicht bestimmter Form gegeben werden. Das neue System unterscheidet sich von früheren, die Zusammensetzung berücksichtigenden wesentlich dadurch, dafs es die meisten Mineralien nicht als primitive chemische Verbindungen betrachtet, sondern als gebildet durch das Zusammenkrystallisiren ungleich constituirter Substanzen von gleicher Grundform. Da diese Annahme einer Heteromerie (1) bei der Feststellung von Mineralfamilien und Mineralspecies sehr durchgreifend in Anwendung kommt, nennt Hermann sein Mineralsystem das heteromere (2).

Ouchakoff (3) hat seine Ansichten über ein natürliches Mineralsystem veröffentlicht, und über die Vereinfachungen, deren die jetzt herrschenden Ansichten über die Mineralspecies und ihre Classificirung und Benennung fähig wären.

Optische Eigenschaften der Mineralien.

Descloizeaux (4) veröffentlichte Untersuchungen über die Benutzung der optischen Eigenschaften und namentlich der Doppelbrechung in der Mineralogie. Als zu einer und derselben Species gehörig betrachtet er nur die Individuen, welche bei gleichem chemischen und krystallographischen Character auch gleichen optischen haben. Auf Grund der optischen Eigenschaften unterscheidet er neue Species oder wesentlich verschiedene Varietäten, oder vereinigt er mit verschiedenen Namen bezeichnete Mineralien zu derselben Species. Er giebt in der Abhandlung eine grofse Zahl neuer Bestimmungen und eine Zusammen-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1149; f. 1852, 827. — (2) Ἑτερομερής heifst eigentlich : nach Einer Seite hin geneigt, einseitig. — (3) Compt. rend. XLIV, 681. — (4) Ann. min. [5] XI, 261; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXV, 396; Anzeige der Untersuchung Compt. rend. XLIV, 822; Instit. 1857, 49.

stellung der schon von früheren Forschern gewonnenen Resultate bezüglich der Brechungscoëfficienten, der Winkel der optischen Axen u. a. bei natürlich vorkommenden, wie bei künstlich dargestellten Krystallen. Auf die für die mineralogische Kenntnifs einzelner Mineralspecies besonders wichtigen Ergebnisse kommen wir bei diesen zurück.

Succow (1) veröffentlichte Beiträge zur Optik der Mineralien; sie betreffen namentlich die Gruppirung der Farben der Mineralien und den Perlmutterglanz.

Metalloïde. Diamant.

Grailich (2) beschrieb einen Diamantkrystall von Borneo, eine Verwachsung zweier Hexakistetraëder zu einem Octaëder mit gebrochenen Kanten; sp. G. 3,492. — Damour (3) untersuchte, im Anschlufs an frühere Forschungen (4), den Diamantsand von mehreren Localitäten der Provinzen Bahia und Minas-Geraës. Wir führen hier nur an, dafs er als constanter darin vorkommende Mineralien erkannte : Quarz, Granat, Feijaô (5), wasserhaltige phosphors. Thonerde (6), Rutil, Anatas, Titaneisen, Magneteisen, Eisenglanz, Eisenoxydhydrat, Gold; auf einige dieser und der weniger constant in diesem Sand sieh zeigenden Mine-

(Diamantsand.)

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. X, 473. — (2) Instit. 1857, 324. — (3) Bull. géol. [2] XIII, 542. — (4) Jahresber. f. 1853, 930. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1853, 930, wo die Eigenschaften dieses Gesteins bereits angegeben sind. Damour fand jetzt noch in Feijaô *A* von der Chapada de Bahia, *B* aus Ober-Paraguay :

	SiO_3	TiO_2	BO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	Glühverl.
A	34,58	1,57	7,32	32,17	10,53	7,31	Spur	2,84	3,68
B	35,01	1,96	6,76	36,54	9,76	4,37	0,22	1,92	3,46

Er weist darauf hin, dafs diese Zusammensetzung sich der von schwarzem Turmalin nähert, und vermuthet, dafs der Feijaô dem die Zinnerze in Cornwall und in Sachsen begleitenden, als Hyalo-Turmalit oder Schörlfels bezeichneten Gestein nahe stehe. — (6) Dieses in Brasilien als Cabocle bezeichnete Mineral gleicht Jaspis oder Feldstein, ist röthlich oder kaffeebraun, ritzt schwach Glas, hat das sp. G. 3,14 bis 3,19, enthält Phosphorsäure, Thonerde, etwas Kalk, Baryt und Eisenoxyd, und 12 bis 14 pC. Wasser. Sein Vorkommen gilt in Brasilien, wie das des Feijaô's, als das Zeichen der Gegenwart von Diamant.

ralien kommen wir bei Anatas, Titaneisen und Ytterspath zurück.

Metalle. Eisen. K. A. Neumann (1) machte Mittheilungen über Stücke Gediegen-Eisen, welche bei dem Durchbrechen eines Tunnels bei Chotzen im Chrudimer Kreise in Böhmen im Plänerkalk, etwa 20 Klafter tief, gefunden wurden. Nach J. G. Neumann's (2) Beschreibung kommen in diesem Plänerkalk lichtgraue, wie der letztere aus mergelartiger Substanz bestehende, jedoch mit Eisenoxydhydrat stark durchdrungene abgerundete Knollen vor, welche eine mit einer lockeren Schichte Brauneisenocher ausgekleidete Höhlung und in dieser ein mit Rost bedecktes Stück metallisches Eisen enthalten. Das Eisen bildet krummflächige schalige oder dickere mehr gekrümmte und hakenförmige Stücke; es ist zähe und weich; es ergab 98,33 pC. Eisen, 0,74 Graphit, 0,32 Arsen, 0,61 Nickel; angeätzt zeigt es Nichts von krystallinischer Structur. J. G. Neumann hält dieses Eisen (3) für in älterer Zeit gefallenes meteorisches.

Zink. Ueber das Vorkommen von Gediegen-Zink bei Victoria in Australien hat L. Becker (4) Mittheilungen gemacht; Gutberlet (5) über das Vorkommen und die Abkunft

Gold. des Gediegen-Goldes im Allgemeinen.

(Gold- u. Platinsand.) Damour und Descloizeaux (6) untersuchten mehrere Arten Sand aus den gold- und platinführenden Terrains der Provinz Antioquia in Südamerika, und bestimmten die darin enthaltenen Mineralien. Wir kommen bei einzelnen Mineralien (vgl. Titaneisen, Monazit, Bleigelb) auf die von ihnen bei dieser Untersuchung enthaltenen Resultate zurück.

Bismuthaurit. Das im Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 1153 f. besprochene Wismuthgold aus Nord-Carolina, das vielleicht ein

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1857, 351. — (2) Daselbst 354. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 775. — (4) Jahrb. Min. 1857, 312, 698. — (5) Jahrb. Min. 1857, 513. — (6) Ann. ch. phys. [3] LI, 445.

Hüttenproduct ist, hat Shepard (1) jetzt als Bismuthaurit benannt.

Arsenide. Arsenikkupfer. Domeykit.

F. Field (2) fand in Domeykit *A* von Copiapo, *B* von Coquimbo :

A 71,56 Cu; 28,44 As
B 71,48 „ 28,26 „

Algodonit.

der Formel Cu_6As entsprechend (3). — Als Algodonit bezeichnet Field ein in der Silbergrube zu Algodones bei Coquimbo gefundenes Mineral, welches hier in kleinen, äufserlich mit Kupferoxydul überzogenen, innen silberweifsen Massen vorkommt, körnigen Bruch zeigt, der Luft ausgesetzt auf frischen Flächen rasch anläuft, das sp. G. 6,902 ergab; er fand darin im Mittel mehrerer gut stimmender Analysen :

83,30 Cu; 0,31 Ag; 16,23 As (Summe 99,84),

der Formel $Cu_{12}As$ entsprechend.

Kupfernickel.

Baeumler (4) fand in Kupfernickel vom s. g. 23er Flötzberg bei Gerbstädt im Mansfeld'schen, einer blätterigen, tombakbraunen bis kupferrothen Varietät :

54,624 As; 44,475 Ni; 0,048 Fe; 0,743 S; Spur v. Co.

Krystalle, auf derben Kupfernickel aufgewachsen, kommen selten und rauhflächig vor. Baeumler theilt mit, dafs Weifs sie als rhombische, hexagonalen Formen ähnliche Combinationen erkannte; an P wären die Flächen in den stumpferen Endkanten unter 138 bis 139°, in den schärferen (den Seitenkanten der anscheinend hexagonalen Pyramide) unter 87° geneigt. — Den im Sangerhäuser Reviere im Mansfeld'schen vorkommenden ganz ähnlichen Kupfernickel fand Grunow (5) zusammengesetzt :

54,89 As; 43,21 Ni; 0,54 Fe; 1,35 S.

(1) Aus dessen Treatise on Mineralogy, 3. ed., 304 in Sill. Am. J. [2] XXIV, 112. — (2) Chem. Soc. Qu. J. X, 289. — (3) Field betrachtet den *Condurrit* als 6 CuO, AsO_3, als ein Umwandlungsproduct des Arsenikkupfers Cu_6As. — (4) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 33. — (5) Daselbst, 40.

An beiden Orten kommt auch eine weniger blätterige, auf dem unebenen kleinmuscheligen Bruche mattere, mehr röthlichgelbe, mit einem Stich ins Graue (wohl durch beigemengtes Weifsnickelerz und Speiskobalt) Varietät vor; in der vom Sangerhäuser Reviere fand Grunow :

48,7 As; 48,4 Ni; 2,8 S.

Speiskobalt (Chloanthit; Smaltin).

Marian fand, wie Vogl (1) mittheilt, *A* in Chloanthit, *B* in Smaltin von Joachimsthal :

	Sp. G.	As	S	Co	Ni	Fe	Cu	Summe
A :	6,28-6,89	71,47	0,58	3,62	21,18	2,88	0,29	99,97
B :	6,807	74,52	1,81	11,72	1,81	5,26	1,00	99,72.

Arsenikkobaltnickelkies.

Nach Baeumler (2) kommt im Sangerhäuser Reviere im Mansfeld'schen Arsenikkobaltnickelkies vor, meist derb (kleine Reguläroctaëder, die einmal gefunden wurden, scheinen demselben Mineral anzugehören); Textur blätterig in feinkörnig, Farbe licht stahlgrau, Strich schwärzlichgrau, Härte nahe 5, sp. G. 6,2. Grunow fand darin :

35,39 As; 33,65 Ni; 13,83 Co; Spur v. Fe; 16,44 S.

Enargit.

Als Enargit (3) betrachtet F. A. Genth (4) ein nach O. M. Lieber's Entdeckung auf hornsteinartigem Quarz in Brewer's Mine, Chesterfield County in Südcarolina, sparsam vorkommendes, eisenschwarzes, metallglänzendes, in Richtung der Flächen eines rhombischen Prisma's leicht spaltbares Mineral, in welchem er bei einer vorläufigen Untersuchung fand :

33,78 S; 15,63 As; 50,59 Cu.

Sulfuride. Kupferglanz.

Shepard (5) hatte ein in der Canton Mine (Georgia) vorkommendes Mineral, welches bei der Zusammensetzung des Kupferglanzes reguläre Krystallform und Spaltbarkeit parallel den Flächen eines Würfels zeigt, als *Harrisit* be-

(1) Aus dessen : Gangverhältnisse u. Mineralreichthum Joachimsthals (Teplitz, 1857), 143 u. 158 in Sill. Am. J. [2] XXV, 418. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 41. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 701; f. 1854, 818. — (4) Sill. Am. J. [2] XXIII, 420. — (5) Report on the Canton Mine (Georgia), 2. ed., Newhaven 1856.

schrieben. N. A. Pratt (1) hatte kurz angezeigt, ein wie Covellin zusammengesetztes aber regulär krystallisirtes Mineral aufgefunden zu haben, welches er als *Cantonit* benannte. Pratt hat jetzt (2) mitgetheilt, dafs auch der Cantonit in der Canton Mine vorkommt; er ist der Ansicht, Cu_2S und CuS finden sich in der Natur in dimorphen Zuständen, Cu_2S aufser als Kupferglanz auch regulär als Harrisit, CuS aufser als Covellin auch regulär als Cantonit; im letzteren fand er 33,490 pC. Schwefel, 66,205 Kupfer, 0,305 Silber und eingewachsenen Staurolith. F. A. Genth (3) entwickelt die Gründe, wefshalb er den Harrisit als eine Pseudomorphose von Kupferglanz nach Bleiglanz (4), den Cantonit als eine Pseudomorphose von Covellin nach Bleiglanz betrachtet; er fand *A* im Harrisit, *B* im Cantonit (die zweite Analyse des letzteren wurde mit einem Harrisit beigemengt enthaltenden Stücke angestellt):

Kupferglanz.

	S	Se	Ag	Cu	Pb	Fe	Unlösl.	Summe
A	20,648	?	0,207	77,298	0,056	0,442	0,272	98,923
	20,647	0,047	0,164	77,758	0,060	0,359	0,667	99,702
B	32,765	Spur	0,355	65,604	0,107	0,251	0,157	99,239
	28,664	Spur	0,305	70,791 *)	0,025	0,084	0,181	100,000

*) Aus dem Verlust.

Kupfer-Linnäit. (Carrolit.)

F. A. Genth (5) untersuchte reinen Carrolit (6) von der Patapsco Mine (vereinigte Staaten). Das nicht krystallinische, muschligen Bruch zeigende Mineral, dessen Farbe zwischen Stahlgrau und Zinnweifs mit einem Stich in's Röthliche lag, ergab:

S	Cu	Ni	Co	Fe	Quarz	Summe
41,71	17,55	1,70	38,70	0,46	0,07	100,19.

Genth giebt noch an, dafs an Carrolit von der Springfield Mine (Carroll County, Maryland) das Octaëder vorkommt.

(1) Sill. Am. J. [2] XXII, 449. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIII, 409. — (3) Sill. Am. J. [2] XXIII, 415; J. pr. Chem. LXXIII, 204. — (4) Vgl. Shepard's Bemerkungen Sill. Am. J. [2] XXIV, 39. — (5) Sill. Am. J. [2] XXIII, 418; J. pr. Chem. LXXIII, 205. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1852, 840; f. 1853, 782.

Nickel-Linnëit. (Siegenit; Kobaltnickelkies.)

Genth untersuchte ferner Kobaltnickelkies *A* vom Mineral Hill (Carroll County, Maryland) und *B* von Mine La Motte (Missouri) :

	S	Cu	Pb	Fe	Ni	Co	Unlösl.	Summe
A	39,70	2,23	—	1,96	29,56	25,69	0,45	99,59
A	41,15	3,63	—	3,20	50,76 *)		1,26	100,00
B	41,54	Spur **)	0,39	3,37	30,53	21,34	1,07	98,24

*) Aus dem Verlust. — **) Auch Spuren von Antimon.

A ist blafs stahlgrau, mit einem Stich ins Gelbliche, deutlich spaltbar nach ∞O∞, mit Kupferkies verwachsen (die Analysen deuten 6,42 und 10,49 pC. an). *B* ist selten krystallinisch (manchmal zeigen sich O und O . ∞O∞), sehr undeutlich spaltbar, die Farbe zwischen Stahlgrau und Zinnweifs. Das Mineral von beiden Fundorten löst sich in Salpetersäure ohne Ausscheidung von Schwefel.

Buntkupfererz.

Nach Bergemann (1) besteht die Hauptmasse der Erze von der berühmten Silbergrube von Ramos in Mexico aus Buntkupfererz, welches mehr oder weniger Silber beigemengt enthält, zum kleineren Theile vielleicht als Silberglanz, die gröfsere Menge des Silbers aber regulinisch im fein vertheilten Zustande.

Markasit (Speerkies).

Kobell (2) fand in Weifskupfererz von Schneeberg, einem derben, auf frischem Bruch fast zinnweifsen, sonst blafs-gelblichgrau angelaufenen Mineral :

48,93 S ; 43,40 Fe; 3,00 Cu; 0,67 As; 4,00 Quarz;

nach Abzug des Kupfers als Kupferkies und des Arsens als Arsenikkies bleibt die Zusammensetzung FeS_2. Kobell rechnet dies Mineral, wie auch den sich eben so verhaltenden Lonchidit und den Kyrosit (3), zum Markasit.

Molybdänglanz.

Kokscharow (4) hat — gegenüber Kenngott's (5) Untersuchungen, welche Diesem das hexagonale Krystall-

(1) Jahrb. Min. 1857, 393. — (2) Anzeigen d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. 1857, Nr. 37; J. pr. Chem. LXXI, 149; Chem. Centr. 1857, 670. — (3) Wie schon früher geschehen (Dana's Mineralogy, 3. ed, 426). — (4) Materialien zur Min. Rufslands II, 351. — (5) Uebers. d. Res. min. Forsch. im Jahre 1855, 104.

system für den Molybdänglanz aufser Zweifel setzten — seine Vermuthung (1), dafs dieses Mineral monoklinometrisch oder rhombisch krystallisire, zurückgenommen (2).

Wismuthglanz.

F. A. Genth (3) fand in Wismuthglanz von Riddarhyttan in Schweden

S	Te*)	Bi	Cu	Fe	X†)	Summe
18,18	0,30	77,33	0,39	0,31	2,93	99,45

*) Mit einer Spur Selen. — †) Eingewachsener Strahlstein.

Nach Abzug des Kupfers und Eisens als Kupferkies und des Strahlsteins ergeben sich für diesen Wismuthglanz 18,65 pC. S, 0,32 Te, 81,03 Bi, und Genth giebt, eine Vertretung des Wismuths durch Tellur annehmend, die Formel $(Bi, Te)S_3$.

Realgar. Auripigment.

G. Leonhard (4) beschrieb das Vorkommen von Realgar und Auripigment im Muschelkalk bei Wiesloch unfern Heidelberg.

Manganblende.

Bergemann (5) untersuchte Manganblende von der Grube Preciosa, Revier San-Miguel-Ilachiaque, zwischen San-Andres-Chalchicomula und Perote im Staate Puebla in Mexico. Die Manganblende kommt hier mit dunklem Fahlerz vor; die Bruchstücke derselben sind eisenschwarz und matt, auf frischen Bruchflächen glasglänzend, blätterig, nach den Würfelflächen spaltbar; das Pulver ist dunkelgrün, das sp. G. = 4,036; die Zusammensetzung wurde gefunden :

62,98 Mn; 36,81 S (Summe 99,79).

Zinnober.

Nach Descloizeaux (6) ist der Zinnober circularpolarisirend. Die meisten Krystalle drehen in rechtwinkelig zur

(1) Jahresber. f. 1856, 832. — (2) Dafs der Molybdänglanz vielleicht monoklinometrisch krystallisire, hatte auch A. E. Nordenskiöld nach der Untersuchung von Krystallen von Pitkäranta in Finnland vermuthet (aus dessen Beskrifning öfver de i Finland funna Mineralier, Helsingfors 1855, in d. Göttingischen gelehrten Anzeigen 1857, 1595). — (3) Sill. Am. J. [2] XXIII, 415; J. pr. Chem. LXXIII, 204. — (4) Jahrb. Min. 1857, 549. — (5) Jahrb. Min. 1857, 394. — (6) In der S. 652 angef. Abhandl.; auch Compt. rend. XLIV, 876, 909; Instit. 1857, 145 u. 149; Ann. ch. phys. [3] LI, 361; Pogg. Ann. CII, 471, 474.

Hauptaxe geschnittenen Platten die Polarisationsebene des Lichtes nach links; manchmal findet man links- und rechtsdrehende Krystalle verwachsen. Das Drehungsvermögen des Zinnobers ist etwa das 15- bis 16fache von dem des Quarzes. Tetartoëdrische Flächen, wie die am Quarz vorkommenden, sind am Zinnober noch nicht beobachtet worden. Descloizeaux fand noch, daſs der Zinnober optisch positiv ist.

Silberglanz.

In unvollkommen krystallisirtem Silberglanz von Joachimsthal fand, wie Vogl (1) mittheilt, Lindacker:

14,46 S; 77,58 Ag; 2,02 Fe; 1,58 Cu; 3,68 Pb.

Durch Zersetzung des Silberglanzes entsteht ein als Silberschwärze bezeichnetes Gemenge. — Gediegen-Silber ist in Joachimsthal als Pseudomorphose nach Silberglanz, auch Rothgültigerz als Pseudomorphose nach Gediegen-Silber vorgekommen.

Wasserfreie Oxyde. Zinnstein.

A. E. Nordenskiöld (2) beschrieb die bei Pitkäranta in Finnland vorkommenden Zinnsteinkrystalle. Er beobachtete an denselben die Flächen $^1/_2 P . P . ^5/_2 P . 5 P . P \infty . ^1/_4 P 3 . 3 P ^3/_2 . 0 P . \infty P \infty . \infty P . \infty P ^3/_2 . \infty P ^4/_3$ und theilt mit, daſs Gadolin (3) als an Krystallen von diesem Fundort vorkommend auch die Flächen $^2/_3 P . 7 P . ^{19}/_7 P ^{19}/_{16}$, $^{17}/_6 P ^{17}/_{13} . ^7/_2 P ^7/_4 . ^4/_2 P ^9/_4 . ^7/_6 P ^3/_2 . P 3 . \infty P ^7/_5 . \infty P ^{11}/_8 . \infty P ^9/_7 . \infty P ^5/_4 . \infty P ^6/_5 . \infty P ^7/_6 . \infty P ^8/_7 . \infty P ^{11}/_{10} . \infty P ^{14}/_{13} . \infty P ^{32}/_{31}$ anführt, die indessen theilweise unsicher seien, da sie nicht aus der Bestimmung der Zonen, in welchen sie liegen, sondern nur aus, nicht immer mit Sicherheit ausführbaren, Winkelmessungen abgeleitet sind. Zwillingskrystalle finden sich hier nur selten. Nordenskiöld leitet aus seinen Messungen ab für P die

(1) Aus dessen: Gangverhältnisse u. Mineralreichthum Joachimsthals (Teplitz 1857), 78 in Sill. Am. J. [2] XXV, 418. — (2) Acta soc. sc. Fennicae V, 178; Pogg. Ann. CI, 637. — (3) Verh. d. k. russ. min. Gesellsch. 1856, 184.

Länge der Hauptaxe = 0,6718, die Neigung in den Endkanten = 121°43′, in den Seitenkanten = 87°4′.

(Holzzinn.) In dunkelbraunem Holzzinn von Xeres in Mexico (das Pulver ist roth, das sp. G. 6,862) fand Bergemann (1):

89,427 SnO_2; 6,628 Fe_2O_3; 2,215 SiO_3; 1,200 Al_2O_3 (Summe 99,470).

Rutil. (Ilmenorutil.) Als Ilmenorutil unterscheidet Kokscharow (2) eine im Ilmengebirge gefundene Varietät des Rutils, welche nur P (gewöhnlich in Richtung einer Endkante verlängert; auch Zwillinge mit P∞ als Zusammensetzungsfläche), ohne ∞P, manchmal mit untergeordnetem P∞, zeigt. Das sp. G. des eisenschwarzen Minerals ergab sich gröfser als das anderer Rutile; Kokscharow fand 5,074, Romanowsky 5,133. R. Hermann fand bei einer wegen unzureichenden Materials nur annähernden Analyse 89,3 TiO_2 und 10,7 Fe_2O_3.

Brookit; Anatas. In dem diamantführenden Sande von verschiedenen Localitäten Brasiliens fand Damour (3) Rutil, seltener Brookit. Anataskrystalle, deren Durchsichtigkeit und Glanz sie mit Diamant verwechseln lassen könne, finden sich darin. Die Anataskrystalle aus dem diamantführenden Sande von Diamantino bilden meistens quadratische Pyramiden, die einem Reguläroctaëder nahe kommen; einige sind durchsichtig bis durchscheinend, andere undurchsichtig, braun oder röthlich, haben Höhlungen und bestehen aus zahllosen Rutilnadeln, die sich in allen Richtungen kreuzen; das sp. G. ist 4,06.

Titaneisen. In dem diamantführenden Sande von Diamantino fand Damour auch tantalsäurehaltiges Titaneisen. Es bildet schwarze, meistens abgerundete Körner (einige besser erhaltene liefsen ein schiefes rhombisches Prisma von 123° erkennen), die auf dem Bruch halbmetallischen Glanz zeigen, ein olivengrünes Pulver geben, Glas ritzen, das sp. G.

(1) Jahrb. Min. 1857, 395. — (2) Materialien zur Min. Rufslands II, 352. — (3) In der S. 658 angef. Abhandl.

Titaneisen. 4,82 ergaben, durch Salpetersäure und Salzsäure nicht, wohl aber fein gepulvert durch siedende concentrirte Schwefelsäure oder durch saures schwefels. Kali bei dunkler Rothglühhitze angegriffen werden. Die Analyse ergab :

74,82 TiO_2; 6,67 TaO_2; 2,04 SnO_2; 16,97 FeO.

Damour und Descloizeaux (1) fanden in Titaneisen aus gold- und platinführendem Sand aus Antioquia, *A* vom Rio-Chico, *B* von Cienaga :

	TiO_2	FeO	MnO
A :	57,09	42,11	0,80
B :	48,14	50,17	1,69

Titanhaltiges Magneteisen. J. D. Edwards (2) untersuchte das Titaneisen, welches sich an dem Ufer von Mersey, namentlich zwischen Seacombe und New-Brighton, findet. Schwarze Krystalle von 4,82 sp. G. ergaben :

TiO_2	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Summe
13,20	31,10	42,08	8,62	4,02	99,02.

In titanhaltigem Magneteisen (sp. G. 4,827) aus der Gegend von Oak Bowery (Alabama, Nordamerika) fand J. W. Mallet (3)

Fe_2O_3	Ti_2O_3	FeO	MgO	Al_2O_3	SiO_3
61,37	9,21	28,80	0,08	Spur	0,54.

Mallet giebt diese Berechnung danach, dafs ihm das Mineral 93,37 pC. Fe_2O_3 und 10,21 TiO_2 ergab.

Braunit. Bukeisen (4) fand für Braunit, der in einem Serpentingestein im Engadin in abgerundeten unförmlichen Knollen und Massen vorkommt, das sp. G. 3,5 und die Zusammensetzung :

MnO	O	Fe_2O_3	MgO	CaO	SiO_3	HO	Summe
56,04	6,42	14,55	9,01	Spur	11,19	2,53	99,74,

nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile der Formel 2 MnO, O = Mn_2O_3 entsprechend.

(1) In der S. 654 angef. Abhandl. — (2) Aus d. Rep. of the 25. Meeting of the British Assoc., 61 in J. pr. Chem. LXXI, 124; Jahrb. Min. 1857, 835. — (3) Sill. Am. J. [2] XXIII, 184. — (4) Wien. Acad. Ber. XXIV, 287 ; Chem. Centr. 1857, 710.

Uranpecherz. (Coracit.)

Le Conte's Coracit (1) ist nach Genth (2) Uranpecherz; letzterer fand darin :

U_2O_3	UO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	PbO	SiO_3	CO_2 u. HO	Summe
46,21	16,47	3,51	0,52	0,56	5,33	7,39	13,15	6,14	99,28.

Quarz.

G. Rose (3) hat die unter dem Namen Babylonquarz bekannten, aus parallelen, terrassenförmig abnehmenden Tafeln bestehenden Quarzaggregate von Beeralston in England besprochen und ihre Entstehung aus einer abwechselnden Bildung von Flufsspath und Quarz erklärt. Quarzkrystalle, an welchen klarer und trüber Quarz abwechselnd über einander krystallisirt ist, von der Grube Himmelfahrt bei Freiberg, beschrieb Breithaupt (4).

Wasserhaltige Oxyde. Opal.

Ueber die Opale aus den Gruben bei Czerwenitza oder Vörösvagas in Ungarn hat Haidinger (5) Mittheilungen gemacht. Einen weifsen oder gelblichen bis bräunlichen, an der Zunge klebenden Opal von Rising Fawn in Dade County, Georgia, nennt Shepard (6) *Glossecollit*; dieser zeigte die Härte 2 bis 2,5, das sp. G. 2,2 (wenn vor Eindringen des Wassers geschützt 1,7), einen Wassergehalt von 17 pC.

Goethit.

Gilm (7) fand in Göthit von der Finstermünz in Tyrol (welcher hier in kleinen schuppigen oder blättrigen, zum Theil sternförmigen Partieen in einem mit Kalkspath durchzogenen Epidotgesteine vorkommt) neben unwesentlichen Bestandtheilen (SiO_3, CO_2, CaO, MgO) 53,29 pC. Fe_2O_3 und 6,92 HO, dem Atomverhältnifs Fe_2O_3, HO nahe entsprechend.

Silicate im Allgemeinen.

Die Untersuchungen über die Formeln der Silicate im Allgemeinen, unter Voraussetzung dafs die Kieselsäure

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1167; f. 1849, 784. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIII, 421; J. pr. Chem. LXXIII, 206. — (3) Pogg. Ann. C, 142; Jahrb. Min. 1858, 310. — (4) Aus d. berg- und hüttenm. Zeit. 1856, 115 in Jahrb. Min. 1857, 332. — (5) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1857, 176; Jahrb. Min. 1858, 213. — (6) Aus dessen Treatise on Mineralogy, 3. ed., in Sill. Am. J. [2] XXIV, 124. — (7) Wien. Acad. Ber. XXIV, 289; Chem. Centr. 1857, 712.

Si_3O_4, über die Veränderung des Wassergehalts der Zeolithe je nach der Temperatur u. a., über die Zersetzungen von Silicaten durch Wasser unter verschiedenen Umständen sind bereits S. 162 ff. dieses Berichts besprochen worden.

Künstliche Silicate. Schlacken.

Th. Gerding (1) untersuchte zwei Schlacken vom Hochofen zur Teichhütte bei Gittelde am Harz, *A* eine grünlichgraue, in Formen des quadratischen Systems krystallinische von 2,602 sp. G., *B* eine bräunliche, poröse, undeutlich krystallinische Schlacke von 2,482 sp. G. Es ergab :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	S	K u. Na
A :	44,65	17,00	20,97	6,98	6,40	2,54	0,74	0,72
B :	44,00	16,69	20,96	7,05	6,62	3,09	1,16	0,43

Bei beiden Schlacken ist das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3$ nahezu = 3 : 2 : 6.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Diopsid.

L. Barth (2) untersuchte pistaziengrünen durchscheinenden Diopsid, der sich früher im Zillerthal in Chloritschiefer eingewachsen fand; derselbe ergab die Härte 6,5 bis 7, das sp. G. 3,395, die Zusammensetzung :

SiO_3	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	Glühverl.	Summe
48,47	21,96	15,59	8,22	4,30	0,73	99,27

Hornblende.

Delesse (3) fand in zersetzter Hornblende aus dem als Minette bezeichneten Gestein (vgl. bei chem. Geologie) von Traits-de-Roche in den Vogesen, kleinen hell-graulichgrünen vierseitigen Prismen von etwa 125 und 55°, die noch Spuren von Spaltbarkeit in Richtung der Prismenflächen aber matten Bruch zeigen :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO *)	HO
43,64	12,50	5,19	0,93	9,10	17,74	10,90.

*) Aus der Differenz.

Krokydolith.

In demselben Gestein, bei Wakemback und bei Noire-Maison in den Vogesen, fand Delesse (4) Krokydolith. Das

(1) Ann. Ch. Pharm. CIV, 40. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIV, 290; Chem. Centr. 1857, 712. — (3) Ann. min. [5] X, 524. — (4) Ann. min. [5] X, 533.

himmelblaue asbestartige Mineral (die Fasern sind sehr fein, manchmal mehrere Centimeter lang, frisch dem Gestein entnommen weich, nach dem Trocknen elastisch) schmilzt vor dem Löthrohr leicht zu magnetischem schwarzem Email; das von Wakemback ergab :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Cl	PO_5	Summe
53,02	Spur	25,62	0,50	1,10	10,14	5,69	0,39	2,52	0,41	0,17	99,56

Das Sauerstoffverhältniſs von RO : SiO_3 ist = 4 : 9, und Delesse betrachtet hiernach den Krokydolith als eine Hornblendeart, als einen blauen, leicht schmelzbaren Asbest.

Phenakit.

Kokscharow (1) hat den russischen Phenakit (von den Smaragdgruben in der Gegend von Katharinenburg und vom Ilmengebirge) krystallographisch untersucht und die Formen desselben durch zahlreiche Abbildungen erläutert. An den rhomboëdrischen Combinationen zeigen sich $+R \,.\, -R \,.\, -\frac{1}{2}R \,.\, -2R \,.\, \infty R \,.\, \infty P2 \,.\, \frac{2}{3}P2$, rhomboëdrisch-hemiëdrisch $\frac{\frac{2}{3}P2}{2}$, rhomboëdrisch-tetartoëdrisch $\frac{r}{l}\frac{\frac{4}{3}P\frac{4}{3}}{4} \,.\, \frac{l}{r}\frac{\frac{4}{3}P\frac{4}{3}}{4} \,.\, \frac{r}{l}\frac{3P\frac{3}{2}}{4}$; es ist für R die Hauptaxe = 0,661065, R : R in den Endkanten = 116°36′, + R : — R = 74°43′ in den horizontalen Kanten, R : ∞ R = 127°21′, $\frac{2}{3}$ P 2 : $\frac{2}{3}$ P 2 in den Endkanten 156°44′, in den Seitenkanten 47°34′. Die Krystalle zeigen deutliche Spaltbarkeit parallel ∞ P 2, Spuren derselben parallel + R; der Bruch ist wie der des Quarzes; das sp. G. ergab sich = 2,966 bis 2,996. — Die krystallographisch-optischen Verhältnisse des Phenakits hat Haidinger (2) untersucht; die Krystalle sind optisch-positiv.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Beryll. (Smaragd.)

Lewy (3) untersuchte Smaragde aus den Gruben von Muso in Neu-Granada. Schöne grüne, ganz klare Steine verloren, wenn gepulvert bei 120° getrocknet, bei dem

(1) Materialien zur Min. Ruſslands II, 308. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIV, 29. — (3) Compt. rend. XLV, 877; Instit. 1857, 391; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LIII, 5. Boussingault's Bemerkungen Compt. rend. XLV, 881; Senarmont's Bericht Compt. rend. XLVI, 561.

Beryll. (Smaragd.) Glühen etwa 2 pC.; sie ergaben 1,67 bis 2,15 pC. Wasser und bei dem Glühen in einem Sauerstoffstrom 0,21 bis 0,35 pC. Kohlensäure, um so mehr, je intensiver die Färbung war. Lewy giebt als mittlere Zusammensetzung der Smaragde : 1,66 pC. Wasser, 0,12 organische Substanz (wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff), 98,22 unorganische Bestandtheile. Für letztere wurde in zwei Analysen gefunden :

SiO_3	Al_2O_3*)	BeO	MgO †)	NaO	Summe
68,0	18,1	12,2	0,9	0,7	99,9
67,7	17,8	12,6	0,9	0,6	99,6

*) Vielleicht mit etwas Titansäure. — †) Mit Spuren von Chrom.

wonach das Sauerstoffverhältnifs von $RO:R_2O_3:SiO_3$ nahezu $= 1:1:4$. — Lewy schliefst aus dem Gehalt des Smaragds an organischer Substanz und der Entfärbung desselben bei dem Glühen, dafs jene Substanz in ihm das Färbende sei; der Gehalt des Smaragds an Wasser und organischer Substanz, wie auch der Umstand, dafs die Smaragde nach ihrer Entfernung aus der Grube öfters, wohl in Folge der Verdunstung von Feuchtigkeit, zerspringen, rechtfertige die Schlufsfolgerung, der Smaragd müsse auf nassem Wege gebildet sein. — Bezüglich der Analyse des Kalksteins, in welchem sich die Smaragden bei Muso finden, vgl. den Bericht über chemische Geologie.

An Beryll aus dem Ural fand Kokscharow (1) als neue Flächen $6P^3/_2$.

Eudialyt. Eukolit. Descloizeaux (2) betrachtet den Eukolit als der Krystallform nach dem Eudialyt nahe stehend, findet aber ersteren negativ, den letzteren positiv optisch-einaxig.

Epidot. R. Hermann (3) hat die aus den neueren Analysen des Epidots sich ergebenden Sauerstoffverhältnisse zusammengestellt, um zu zeigen, dafs das Sauerstoffverhältnifs von

(1) Materialien zur Min. Rufslands II, 356. — (2) In der S. 652 angef. Abhandl. Vgl. Jahresber. f. 1856, 847. — (3) J. pr. Chem. LXX, 321; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 733; Phil. Mag. [4] XV, 159.

Epidot.

RO : R_2O_3 : SiO_2 keineswegs stets = 1 : 2 : 3 sei. Er kommt zu dem Resultate, das Grund-Molekül des Epidots habe die Zusammensetzung 2(RO, R_2O_3), SiO_2 [wo (RO, R_2O_3) eine mit RO äquivalente Mischung von RO und R_2O_3 bedeutet, sofern R_2O_3 und 3 RO sich isomorph vertreten können], und dieses Grund-Molekül könne sich, ohne Störung der Form, mit verschiedenen Mengen verschieden zusammengesetzter accessorischer Moleküle vereinigen. Bei den Epidoten im engeren Sinne bestehe das accessorische Molekül aus RO, HO, ihre allgemeine Formel sei 2(RO, R_2O_3), SiO_2 + n (RO, HO), und bei ihnen allen müsse der Sauerstoffgehalt von (RO + R_2O_3) gleich sein dem von (SiO_2 + HO).

Allanit. (Orthit.)

In den Orthiten nimmt Hermann dasselbe Grund-Molekül an, das accessorische Molekül bestehe aber hier aus HO; ihre allgemeine Formel sei 2(RO, R_2O_3), SiO_2 + n HO (1) und bei ihnen sei der Sauerstoffgehalt von (RO + R_2O_3) gleich dem von SiO_2.

A. E. Nordenskiöld (2) untersuchte den Orthit von Laurinkari bei Åbo, welcher hier meistens nur kleine in Skapolith eingesprengte Drusen oder Strahlen bildet, selten im Kalk eingewachsen glänzende aber gekrümmte und unvollständig ausgebildete Flächen zeigt. Er ist rein schwarz, glasglänzend, undurchsichtig; der Bruch ist flach muschelig, Strich und Pulver weifs, Härte = 6,5, sp. G. = 3,426. An den monoklinometrischen Krystallen bestimmte

(1) Dieselbe allgemeine Formel nimmt Hermann an für die Idokrase. Nach ihm haben auch die Granate das Grund-Molekül 2 (RO, R_2O_3), SiO_2, in der oben angegebenen Bedeutung von (RO, R_2O_3), und es können Granate vorkommen, wo das mit SiO_2 Vereinigte fast nur aus Basen RO bestehe. Als granatartige Mineralien, wo mit diesem Grund-Molekül accessorische Moleküle vereinigt seien, betrachtet Hermann den Helvin (acc. Mol. MnS), Sodalith (acc. Mol. NaCl), Hauyn (acc. Mol. CaO, SO_3), Nosean (acc. Mol. NaO, SO_3), Ittnerit (acc. Mol. NaO, SO_3 + n HO). — (2) Acta soc. Fennicae, V, 174; Pogg. Ann. CI, 635.

Allanit (Orthit.)

Nordenskiöld das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 1,5516 : 1,8172, den Winkel der beiden letzteren Axen = 64°18′, die Flächen $\infty P\infty . P\infty . \frac{1}{2}P\infty . 2P\infty . -P\infty . (P\infty) . \frac{1}{2}P . P . \infty P$, die Neigungen $P\infty : 2P\infty$ = 154°34′, $P\infty : \frac{1}{2}P\infty$ = 150°17′, $P\infty : P$ = 125°25′, $P\infty : \infty P$ = 111°37′, $P : \infty P$ = 151°13′; die Krystalle sind in Richtung der Orthodiagonale prismatisch verlängert oder tafelförmig.

D. Forbes (1) gab für den Orthit von der Naes-Grube in der Gegend von Arendal folgende berichtigte Analyse (2) :

SiO_3	Al_2O_3	Be_2O_3	FeO	MnO	CeO	LaO	CuO	YO	CaO	MgO	KO	NaO	HO
31,03	9,29	3,71	20,68	0,07	6,74	4,35	Spur	1,02	6,68	2,06	0,90	0,56	12,24

und stellt die Formel auf : $3(3RO, SiO_3) + 2(R_2O_3, SiO_3) + 10HO$.

Iwaarit.

Iwaarit nennt, wie A. E. Nordenskiöld (3) mittheilt, N. Nordenskiöld ein zu Iwaara im Kuusamo-Kirchspiel in Finnland im Eläolith vorkommendes Mineral. Dieses krystallisirt regulär (wie Melanit), kommt auch derb vor, hat Härte 6, muscheligen, in das Unebene übergehenden Bruch, Diamantglanz, ist undurchsichtig, eisenschwarz, der Strich grau; es schmilzt vor dem Löthrohr zu schwarzem Glas; die Zusammensetzung sei $2(3CaO, SiO_3 + Fe_2O_3, SiO_3) + TiO, Ti_2O_3$.

Orthoklas.

In der braunröthlichen feldspathigen Grundmasse des als Minette bezeichneten Gesteins (vgl. chemische Geologie) von Servance in den Vogesen (*A*) und in ebenso gefärbten kugelförmigen Absonderungen in dieser Grundmasse (*B*; sp. G. 2,602) fand Delesse (4) :

(1) Aus Edinb. New Phil. Journ. [2] VI, 112 in Sill. Am. J. [2] XXV, 402. — (2) Die frühere Analyse vgl. im Jahresber. f. 1855, 985, H. Strecker's Analyse im Jahresber. f. 1854, 822. — (3) Im Ausz. aus dessen Beskrifning öfver de i Finland funna Mineralier (Helsingfors 1855) in d. Göttingischen gelehrten Anzeigen 1857, 1593; Jahrb. Min. 1858, 312. — (4) Ann. min. [5] X, 527 u. 548.

Orthoklas.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO u. NaO	HO
A :	62,92	16,30	2,20	0,60	1,20	2,35	12,93 *)	1,50
B :	62,57	18,83		Spur	4,69	11,76 *)		2,15†).

*) Aus der Differenz. — †) Glühverlust.

Bombicci (1) hat eine krystallographische Beschreibung der Orthoklaskrystalle von Elba gegeben; characteristisch ist für diese das häufige Auftreten von $\infty P \infty$. Breithaupt (2) beschrieb einen Zwillingskrystall von Orthoklas, woran die Zusammensetzungsfläche parallel P.

T. S. Hunt (3) fand *A* in den Feldspathkrystallen eines blafs-bräunlichgelben Feldspathgesteins von Richelieu in Canada, *B* in der Grundmasse des Gesteins :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	Glühverl.	Summe
A :	66,15	19,75	—	0,95	5,19	7,53	0,55	100,12
B :	67,60	18,30	1,40	0,45	5,85	5,10	0,25	98,95

Ersbyit.

Ersbyit nennt A. E. Nordenskiöld (4) ein feldspathartiges Mineral, welches N. Nordenskiöld früher als wasserfreien Skolezit beschrieben und das oft mit Skapolith verwechselt worden sei. Dieses, zu Ersby in Finnland gefundene, Mineral krystallisire monoklinometrisch, vielleicht triklinometrisch; seine Zusammensetzung sei CaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3.

Glimmer.

Optisch-zweiaxigen Glimmer von Alt-Kemnitz bei Hirschberg in Schlesien hat Websky (5) beschrieben. Derselbe zeigt die monoklinometrische Combination $\infty P . (\infty P \infty) . 0P$ ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 121^0, $0P : \infty P = 99^0$), das sp. G. 2,96, Spaltbarkeit nach 0P. In dieser Richtung gespaltene Platten sind in zurückgeworfenem Lichte grünlichgrau, in durchgelassenem bräun-

(1) Cimento III, 262. — (2) Aus d. berg- u. hüttenm. Zeitung XVII, 1 in Sill. Am. J. [2] XXV, 410. Breithaupt erklärt den *Chesterlit* (Jahresber. f. 1850, 720) für identisch mit Periklin; Smith und Brush (Jahresber. f. 1853, 807) hatten denselben als identisch mit Orthoklas betrachtet. — (3) Aus Logan's Repert. Canada 1857, 486 in Sill. Am. J. [2] XXV, 410. — (4) Am S. 668 angef. Ort. — (5) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 310.

Glimmer. lich-olivengrün; rechtwinkelig auf (∞P∞) betrachtet erscheint das Mineral leberbraun.

In schwarzem, fast diamantartigglänzendem Glimmer von Pfitsch (er kommt hier mit Schörl innig verwachsen vor, hat Härte 3, sp. G. 2,94) fand Bukeisen (1):

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	KO	HO	CaO, MnO, Fl	Summe
38,43	15,71	13,04	17,28	11,42	2,76	Spuren	98,64,

der von Varrentrapp (2) für schwarzgrünen Glimmer aus dem Zillerthal gefundenen Zusammensetzung sehr nahe kommend.

J. W. Mallet (3) fand in rosenrothem Glimmer von Goshen (Massachusets) 9,08 pC. Kali, 0,99 Natron, 0,64 Lithion und (aus dem Glühverlust berechnet, diesen als Fluorsilicium genommen; das Mineral giebt bei dem Erhitzen kaum eine Spur Wasser ab) 1,89 Fluor. Der Winkel der optischen Axen ist nach Benagh = 74 bis 76°. Mallet rechnet das Mineral hiernach zu dem Muscovit.

Delesse (4) untersuchte den Glimmer des als Minette bezeichneten Gesteins der Vogesen (vgl. den Bericht über chemische Geologie). Dieser bildet braune, schwärzliche oder grünliche sechseckige Blättchen (die Winkel sind nahezu 120°), ergab das sp. G. = 2,842, den Winkel der optischen Axen sehr klein (unter 5°). Der Glimmer von Servance ergab:

SiO_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	LiO	Fl	HO	Summe
41,20	12,37	1,67	6,03	3,48	1,63	19,03	7,94	1,28	0,22	1,06	2,90	98,81

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Pyrophyllit. Descloizeaux (5), welcher die optischen Eigenschaften des Pyrophyllits an Spaltungsstücken desselben untersucht hat, kommt zu dem Resultat, die Krystallform dieses Minerals gehöre dem rhombischen System an.

(1) Wien. Acad. Ber. XXIV, 285; Chem. Centr. 1857, 709. — (2) Rammelsberg's II. Suppl. zu d. Handwörterb. d. chem. Min., 56. — (3) Sill. Am. J. [2] XXIII, 180; J. pr. Chem. LXXIII, 248. — (4) Ann. min. [5] X, 519; Compt. rend. XLIV, 766; Instit. 1857, 135; Chem. Centr. 1857, 472. — (5) In der S. 652 angef. Abhandl.

Chloropal. Nontronit.

H a u s m a n n (1) hat Mittheilungen gemacht über das Vorkommen des Chloropals in Begleitung des Basaltes am Meenser Steinberge zwischen Göttingen und Münden. Das Mineral kommt hier zwischen den Basaltsäulen als erdiger Chloropal vor, seltener als muscheliger Chloropal, welcher in braunen Halbopal übergeht (2). Der muschelige Chloropal hat flachmuscheligen Bruch, ist an den Kanten stark durchscheinend, pistaziengrün, in Lauchgrün und Braun ziehend, von Härte 4,5 und sp. G. 2,158; der erdige Chloropal ist im Bruche im Grofsen flachmuschelig, im Kleinen groberdig, zeisiggrün, in Olivengrün und Braun ziehend, theils fest, theils zerreiblich, im festen Zustand sehr weich (höchstens von Härte 1,5). F. H i l l e r fand *A* in der muscheligen, *B* in der erdigen Varietät:

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	MnO	HO	Summe
A :	71,6	16,3	2,1	1,5	Spur	8,3	99,8
B :	39,7	28,0	3,7	2,4	Spur	26,1	99,9.

H a u s m a n n tritt K o b e l l's Ansicht (3) bei, dafs der Chloropal ein Gemenge nach wechselnden Verhältnissen von Opal mit einem wasserhaltigen Eisenoxydsilicat Fe_2O_3, $2SiO_3 + 3HO$ sei; vom letzteren enthielte die erdige Varietät fast 70, die muschelige gegen 41 pC. Bezüglich H a u s m a n n's Bemerkungen über die Bildung des Chloropals verweisen wir auf die Abhandlung.

Gramenit.

B e r g e m a n n (4) machte Mittheilungen über ein von K r a n t z bei Menzenberg im Siebengebirge aufgefundenes und

(1) Nachrichten von d. Univ. u. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1857, Nr. 15, 213. — (2) Zugleich mit dem Opal kommt in dem Basalte des Meenser Steinberges, doch nur in geringer Menge, auch ein Mineral vor, das nach W i c k e's Untersuchung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem *Klebschiefer* übereinstimmt. Es findet sich derb, ist im Bruche uneben und matt, an den Kanten schwach durchscheinend, licht-strohgelb, von Härte 2,5 und dem sp. G. 2,085 (nach dem Einsaugen des Wassers). W i c k e fand darin 76,801 pC. SiO_3, 11,801 Fe_2O_3, 1,126 Al_2O_3, 0,225 CaO, 0,315 MgO, 9,009 HO (Summe 99,277; das Wasser entweicht bei 100° vollständig). — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1186. — (4) Jahrb. Min. 1857, 395.

Gramenit. als Gramenit benanntes, grasgrünes, dem Pinguit und Nontronit ähnliches Mineral. Es bildet meist dünne, aus aneinandergehäuften zarten faserigen Theilchen bestehende Lamellen, hat ein fettiges Ansehen, ist weich anzufühlen, von Härte 1 und dem sp. G. (der bei 100° getrockneten Masse) 1,87; vor dem Löthrohr verhält es sich wie Pinguit; durch Säuren wird es, doch nur schwierig, vollständig zersetzt. Bergemann fand darin :

SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MnO	MgO	KO	HO	Summe
38,39	25,46	6,87	2,80	0,56	0,67	0,75	1,14	23,36	100,00;

er stellt dafür keine Formel auf, da in diesem Mineral wohl mehrere Hydrosilicate vereinigt seien.

Allophan. A. B. Northcote (1) fand in verschiedenen Stücken des Allophans von New Charlton bei Woolwich, *I* in bernsteingelbem durchsichtigem, *II* u. *III* in durchscheinendem zerreiblicherem, *IV* in rubinrothem durchsichtigem (die eingeklammerten Zahlen geben das bei 100° entweichende Wasser an) :

	Sp. G.	Al_2O_3	SiO_3	CaO	FeO	CO_2	HO	Summe
I	1,77	31,34	20,50	1,92	0,31	2,73	42,91 (27,11)	99,71
II	1,84	37,30	19,58	1,36	0,11	2,44	39,19 (20,76)	99,98
III	?	39,09	17,00	1,50	Spur	1,49	40,92 (20,10)	100,00
IV	?	32,88	17,05	1,34	6,59*)	1,82	40,31 (21,97)	99,99

*) Eisenoxyd.

Northcote kommt, durch Subtraction von Kohlensäure, Kalk und Eisenoxydul, des bei 100° entweichenden Wassers und der noch weiter nöthigen Mengen Wasser zu dem Resultat, der Allophan sei eine Verbindung von 1 At. Al_2O_3, $3SiO_3$ mit 3 bis 5 At. Al_2O_3, 3HO, worin (in *IV*) ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt sein könne (2).

(1) Phil. Mag. [4] XIII, 338; J. pr. Chem. LXXII, 189; Chem. Centr. 1857, 708. Nach einer kurzen Mittheilung von J. Morris (Phil. Mag. [4] XIII, 76) fand Dick in diesem Allophan 33,52 pC. Al_2O_3, 18,89 SiO_3, 1,67 CaO, 2,51 CO_2, 42,73 HO und eine Spur organischer Substanz. — (2) Vgl. Dana's Bemerkungen Sill. Am. J. [2] XXIV, 131 f.

Zum Agalmatolith rechnet C. T. Jackson (1) ein sich seifig anfühlendes Gestein von den Grenzen des Deep-River-Kohlenfelds in Nord-Carolina, in welchem er fand : — Agalmatolith.

75,00 SiO_3; 18,75 Al_2O_3; 2,00 KO; 3,50 HO; Spur v. Fe_2O_3 (Summe 99,25).

Pelicanit nennen russische Mineralogen ein in einem Granitgestein in den Districten Berditchev, Lipovetz und Ouman im Gouvernement Kiew vorkommendes amorphes Mineral von schwach-grünlicher Farbe, mattem muscheligem Bruch, Härte 3,5 und sp. G. 2,256; es ist an den Rändern durchscheinend, entwickelt angefeuchtet Thongeruch, färbt sich vor dem Löthrohr weifs und zerspringt, zeigt aber selbst an den Rändern keine Schmelzung. Durch Salzsäure wird es nicht gelöst. Ouchakoff (2), dem wir diese Angaben entnehmen, fand in dem bei 100° getrockneten Mineral : — Cimolit. Pelicanit.

Quarz	SiO_3	PO_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	HO	Summe
10,30	58,90	0,16	20,49	0,39	Spur	0,50	0,29	8,35	99,38,

welche Zusammensetzung nach Abrechnung des beigemengten Quarzes der Formel Al_2O_3, $3\,SiO_3 + 2\,HO$ nahe entspricht und der des Cimolits (Al_2O_3, $3\,SiO_3 + 3$ o. $2\,HO$) nahe kommt oder mit ihr übereinstimmt. Er betrachtet das Mineral als ein Zersetzungsproduct des Feldspaths.

A. Bauer (3) fand in Kaolin von Zettlitz in Böhmen : — Kaolin.

HO a)	HO b)	SiO_3*)	SiO_3	Al_2O_3	CaO, CO_2	Fe_2O_3	Quarz	MgO, KO	Summe
0,38	5,60	6,65	15,82	17,46	0,40	0,24	53,40	Spur	99,95.

HO a) bei 100-150°, HO b) bei der Glühhitze entweichendes Wasser. — *) Aus dem geglühten Mineral durch Kalilauge ausziehbare Kieselsäure.

Für den durch Schwefelsäure aufschliefsbaren Theil fand er die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	HO
48,61	38,90	12,47

der Formel $3\,Al_2O_3$, $4\,SiO_3 + 6\,HO$ entsprechend.

(1) Aus d. Proc. Bost. Soc. Nat. Hist. VI, 52 in Sill. Am. J. [2] XXIV, 273. — (2) Petersb. Acad. Bull. XVI, 129; Chem. Centr. 1858, 46. — (3) Wien. Acad. Ber. XXII, 693; Chem. Centr. 1857, 299.

Porcellanthon.

J. W. Mallet (1) fand in weifsem Porcellanthon *A* aus der Gegend von Jacksonville, *B* aus Randolph County (beide Localitäten in Alabama, Nord-Amerika) :

	SiO_3 geb.	SiO_3 frei	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO, MgO, KO	HO	Unzers. Min.	Summe
A	39,75	4,85	38,92	0,78	1,08	13,38	0,90	99,61
B	19,85	17,44	31,92	Spur	0,72	15,09	14,28 *)	99,80.

*) Darin 7,49 Quarz.

Die Zusammensetzung von *A* entspricht nahezu der Formel Al_2O_3, $SiO_3 + 2HO$.

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Apophyllit.

Nach Descloizeaux (2) sind die Apophyllitkrystalle von Utoe optisch-positiv, die von Cziclowa im Banat negativ; andere zeigen einen zwischen dem dieser beiden Varietäten intermediären optischen Character, und Descloizeaux betrachtet sie als entstanden durch Zusammenkrystallisiren zweier optisch entgegengesetzter Apophyllitarten.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Skolezit. Mesolith.

Descloizeaux (3) betrachtet, auf Grund der Untersuchung der optischen Eigenschaften, Skolezit und Mesolith als zu derselben Species gehörig; die Krystalle des Mesoliths seien nur stets aus mehreren Individuen zusammengesetzt. Das Gesetz, nach welchem die Verwachsung stattfindet, hat er nicht bestimmt.

Heddle (4) betrachtet den Mesolith als eine vom Skolezit verschiedene Species. Er fand *I* in weifsen feinen verschlungenen Krystallen von Talisker auf Skye, *II* in weifsen zarten federigen Aggregaten von Storr daselbst,

(1) Sill. Am. J. [2] XXIII, 183. Es analysirten noch : Alpern Thon (s. g. Porcellanerde) von Pöltschach in Oesterreich (Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, 1857, 152), C. v. Hauer feuerfesten Thon von Blansko in Mähren (daselbst, 154) und von Fünfkirchen in Ungarn (daselbst, 762), Streng (aus d. berg- u. hüttenm. Zeit. 1857, Nr. 24 in Dingl. pol. J. CXLVI, 235) Thon von Goslar. — (2) In der S. 652 angef. Abhandl. — (3) In der S. 652 angef. Abhandl. Vgl. Jahresber. f. 1853, 819 f. — (4) Phil. Mag. [4] XIII, 53 (vgl. 148); Chem. Centr. 1857, 630. Das auf Antrimolith Bezügliche Phil. Mag. [4] XIII, 148; Chem. Centr. 1857, 630.

III in gelblichweifsen strahligen, zu natrolithähnlichen Massen verwachsenen Krystallen (an welchen Greg Prismenwinkel von 91 und 89° mafs) von Kilmore daselbst, *IV* in federigen Krystallen aus der Höhle von Nalsöe (Faröe), *V* in Thomson's Antrimolith, welchen Heddle hiernach als mit Mesolith identisch betrachtet (1) :

(Antrimolith).

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	HO	Summe
I	46,714	26,617	9,078	5,389	12,831	100,629
II	46,724	26,698	8,902	5,404	12,925	100,653
III	46,26	26,48	10,00	4,98	13,04	100,76
IV	46,80	26,46	9,08	5,14	12,28	99,76
V	47,072	26,228	9,885	4,886	12,237	100,308
	45,98	26,18	10,78	4,54	13,00	100,48
	46,13	26,48	?	?	14,20	

Den als Mesol bezeichneten Zeolith nennt Heddle Faröelith und betrachtet ihn als eine besondere Species. Er kommt stets in eingewachsenen oder freien rundlichen Massen von bläulicher Farbe, strahliger Structur (2) und Perlmutterglanz vor, zusammen mit Mesolith (letzterer sitzt wohl auf dem Faröelith, aber nie zwischen diesem und dem Gestein). Heddle analysirte *I* Faröelith von Storr auf Skye, *II* aus der Gegend von Portree daselbst, *III* von Uig daselbst :

Faröelith. (Mesol.)

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	HO	Summe
I	41,32	28,44	11,54	5,77	13,26	100,33
II	41,20	30,00	11,40	4,38	13,20	100,18
III	43,17	29,30	9,82	5,33	12,40	100,02
	43,21	29,03	10,35	5,16	12,46	100,21

Heddle giebt diesen Zeolithen folgende Formeln, zusammengestellt mit denen nahe verwandter Mineralien :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 734. — (2) Wie Heddle später (Phil. Mag. [4] XV, 28) mittheilte, zeigen die rundlichen Massen von Faröelith manchmal bestimmbare Krystalle, rectanguläre Prismen (zwei Flächen *a* sind perlmutterglänzend, zwei *b* glasglänzend) mit der geraden Endfläche. Sehr vollkommen sind die Krystalle spaltbar in Richtung von *a*, vollkommen auch in Richtung von *b*, unvollkommen in Richtung eines rhombischen Prisma's, dessen Flächen zu *a* unter 116°20′ geneigt sind.

Natrolith	NaO, SiO_3 +	Al_2O_3, SiO_3	+ 2 HO
Fargit (1)	$(2 NaO, CaO), 3 SiO_3$ +	$3 (Al_2O_3, SiO_3)$	+ 7 HO
Faröelith	$(NaO, 2 CaO), 2 SiO_3$ +	$3 (Al_2O_3, SiO_3)$	+ 8 HO
Mesolith	$(NaO, 2 CaO), 3 SiO_3$ +	$3 (Al_2O_3, SiO_3)$	+ 8 HO
Skolezit	CaO, SiO_3 +	Al_2O_3, SiO_3	+ 3 HO

wonach der Mesolith aus 2 At. Skolezit und 1 At. Natrolith bestünde.

Uigit. Uigit nennt Heddle (2) ein als neu betrachtetes, mit Faröelith und Analcim in dem Mandelgestein bei Uig auf Skye in garbenförmigen Platten vorkommendes, dem Aussehen nach zwischen Faröelith und Gyrolith stehendes Mineral von weifser oder schwach gelblicher Farbe, Perlglanz, Härte 5,5, sp. G. 2,284; es schmilzt vor dem Löthrohr leicht und ruhig zu einem undurchsichtigen aber nicht schaumigen Email, und ergab :

45,98 SiO_3; 21,93 Al_2O_3; 16,15 CaO; 4,7 NaO; 11,25 HO.

Laumontit? Hypostilbit? Ein zeolithartiges Mineral von der Insel Skye, welches J. W. Mallet analysirte, war von Heddle als verwitterter Laumontit betrachtet worden (3). S. Haughton (4) hat ein in den äufseren Eigenschaften mit diesem Mineral übereinstimmendes von demselben Fundort untersucht und darin gefunden :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
52,40	17,98	9,97	0,36	0,03	1,40	17,83	99,97

wonach er dasselbe für identisch mit Beudant's Hypostilbit erklärt.

Stilbit. In schönen Stilbitkrystallen aus dem Nerbudda-Thal in Hindostan fand Haughton :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
56,59	15,35	5,88	0,82	0,89	1,45	17,48	98,46

(1) Die Bezeichnung *Fargit* und die oben angegebene Formel nimmt Heddle jetzt für den von ihm früher (Jahresber. f. 1856, 861) untersuchten und als identisch mit Natrolith betrachteten s. g. Galactit von Glenfarg in Fifeshire an. — (2) Aus d. New Edinb. Phil. Journ. [2] IV, 162 in Sill. Am. J. [2] XXV, 414. — (3) Jahresber. f. 1856, 862 f. — (4) Phil. Mag. [4] XIII, 509; J. pr. Chem. LXXII, 188; Chem. Centr. 1857, 631.

Bukeisen (1) untersuchte den Desmin, welcher auf der Seisser Alpe an der Pufler Lahn neben Chabasit und Analcim im Melaphyr vorkommt, kleine halbkugelige Massen von concentrisch-strahliger Textur bildet, grünlich-weifs, stark glasglänzend, durchscheinend bis durchsichtig ist, die Härte 3,5 und das sp. G. 2,0 hat. Er fand darin:

52,84 SiO_3; 16,80 Al_2O_3; 11,79 CaO; 17,16 HO (Summe 98,09).

Epistilbit.

C. A. Kurlbaum fand, wie F. A. Genth (2) mittheilt, in Epistilbit von Island:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
58,74	17,10	0,12	7,81	2,06	0,19	14,21	100,23.

Heulandit (Beaumontit).

Descloizeaux (3) fand es durch die Identität der optischen Eigenschaften des Heulandits und des Beaumontits bestätigt, dafs beide Mineralien derselben Species zuzurechnen sind.

Gongylit.

A. E. Nordenskiöld (4) theilte mit, dafs Thoreld ein in losen Steinen am Strande von Yli Kitkajärvi in Finnland gefundenes Mineral als Gongylit benannt hat. Dasselbe ist undeutlich krystallisirt, zeigt nach zwei Richtungen ziemlich deutliche Spaltbarkeit, ist wachsartig glänzend, an den Kanten schwach durchscheinend, gelb oder gelbbraun, zeigt weifsen Strich, muscheligen oder splitterigen Bruch, das sp. G. 2,7, die Härte 4 bis 5; es giebt vor dem Löthrohr Wasser aus und schmilzt bei stärkerer Hitze zu blasigem Glase. Nach Thoreld wäre das Mineral $2\,(3\,[MgO, KO], 2\,SiO_3) + 6\,(Al_2O_3, 2\,SiO_3) + 9\,HO$; Nordenskiöld glaubt, es lasse sich dafür die Formel $2\,(RO, SiO_3) + 2\,R_2O_3, 3\,SiO_3 + 3\,HO$ annehmen.

Neotokit.

Als zwei andere neue, von N. Nordenskiöld unterschiedene wasserhaltige Silicate werden Neotokit und Ella-

(1) Wien. Acad. Ber. XXIV, 286; Chem. Centr. 1857, 709. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIII, 421; J. pr. Chem. LXXIII, 206. — (3) In der S. 652 angef. Abhandl. — (4) Am S. 668 angef. Ort.

git genannt. Der Neotokit wird beschrieben als amorph, glasartig glänzend, undurchsichtig oder schwach an den Kanten durchscheinend, schwarz oder schwarzbraun, mit braunem Strich, ebenem oder flachmuscheligem Bruch, sp. G. 2,7 bis 2,8, Härte 3,5 bis 4,0; vor dem Löthrohr giebt er Wasser aus, bekommt Risse, schmilzt aber nicht; seine Zusammensetzung sei $MgO, SiO_3 + 4 ([Fe_2O_3, Mn_2O_3], SiO_3) + 8 HO$. Er fand sich nur in der Nähe von Gåsböle im Sjundeå-Kirchspiel in Finnland. — Der Ellagit habe vermuthlich monoklinometrische Krystallform; er findet sich an einer einzigen Stelle auf Åland in krystallinischen Massen mit zwei sich etwa unter 90° schneidenden Spaltungsrichtungen, ist auf den Spaltungsflächen schwach perlmutterartig glänzend, undurchsichtig oder an den Kanten wenig durchscheinend, gelb, gelbbraun, in das Gelblichrothe, der Strich weifs, der Bruch uneben, die Härte 2,5 bis 3. Vor dem Löthrohr giebt das Mineral Wasser aus und schmilzt bei stärkerer Hitze zu weifsem Email; die Zusammensetzung sei $3 CaO, 4 SiO_3 + 4 (Al_2O_3, SiO_3) + 12 HO$.

Ellagit.

Silicate mit Hydraten. Serpentin.

Gilm (1) untersuchte *A* schaligen Serpentin (Antigorit?) von Windisch-Matrei im Kalser Thale in Tyrol (das Mineral kommt krummschalig abgesondert vor, ist auf den Absonderungsflächen stark glasglänzend, auf dem Querbruch matt, dunkel-lauchgrün bis hellgrün, von Härte 3,5 und sp. G. 2,593), *B* asbestartigen Serpentin (Metaxit) von Pregratten in Tyrol (das Mineral ist verworren feinfaserig, grünlichweifs, dickschalig und dann im Querbruch deutlich faserig, von Härte 2 und sp. G. 2,564) :

	SiO_3	MgO	FeO	Al_2O_3	HO	Summe
A :	42,42	38,05	5,71	0,65	12,91	99,74
B :	42,19	38,71	5,98	0,62	12,54	100,04

Antigorit.

G. J. Brush (2) fand in, von Krantz erhaltenem Antigorit :

(1) Wien. Acad. Ber. XXIV, 287; Chem. Centr. 1857, 710. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIV, 128.

SiO_3	FeO	MgO	NiO, Cr_2O_3	Al_2O_3	HO
41,58	7,22	36,80	Spur	2,60	12,67,

und betrachtet hiernach denselben als eine schieferige Varietät von Serpentin.

Vorhauserit. Vorhauserit nennt Kenngott (1) ein auf dem Monzonigebirge im Fleimser Thale in Tyrol an der Berührungsfläche des Syenits mit dem Kalk vorkommendes Mineral. Dieses ist amorph, derb und eingesprengt, hat muscheligen bis unebenen Bruch, ist dunkelbraun bis bräunlich- oder grünlichschwarz, glänzend bis wenig glänzend (wachsartig, zum Theil in Glasglanz geneigt), durchscheinend an den Kanten, von hellbräunlichgelbem bis rostbraunem Strich, spröde, von Härte 3,5, sp. G. 2,45. Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar, wird es graulichweifs und mürbe; fein gepulvert wird es durch concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure vollständig zersetzt. Oellacher fand darin :

SiO_3	MgO	FeO	MnO	HO	X*)	Summe
41,21	39,24	1,72	0,30	16,16	0,96	99,59.

*) Phosphors. Kalk und Chlorcalcium.

Kenngott giebt hiernach die Formel $MgO, SiO_3 + MgO, 2\ HO = 2\ MgO, SiO_3 + 2\ HO$.

Grünerde. C. v. Hauer (2) fand in Grünerde von Kaaden in Böhmen, einer compacten plastischen Masse von schöner grüner Farbe :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	CO_2 u. HO
41,0	3,0	23,4	8,2	2,3	3,0	19,3.

Chlorit. Pennin. Ripidolith. Klinochlor. Leuchtenbergit. Nach Descloizeaux (3) ist der Pennin optisch einaxig, doch in verschiedenen Varietäten in verschiedener Weise. Durchsichtige kleine Krystalle wie die Mehrzahl der bläulichen und bläulichgrünen Tafeln von Zermatt oder aus Tyrol und die Krystalle mit triangulärer Basis aus dem Binnenthale sind negativ; die grünlichen Krystalle von Zer-

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1857, 358. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, VII. Jahrg., 4. Hft., 845. — (3) In der S. 652 angef. Abhandl.; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXV, 404.

Chlorit. Pennin. Ripidolith. Klinochlor. Leuchtenbergit.

matt und namentlich die von Ala sind hingegen optisch-positiv und von der letzteren Localität verhalten sich einzelne Krystalltafeln optisch-neutral. An den positiven Krystallen von Zermatt und Ala, R . 0R, fand Descloizeaux R : R = 65°28′, R : 0R = 103°45′, an negativen von Zermatt R : R = 63°15′, R : 0R = 100°30′ (er betrachtet die Winkelunterschiede als möglicherweise nur zufällige, da die Flächen der letzteren Krystalle genauere Messung nicht zuliefsen). Leuchtenbergit ist positiv-einaxig und stellt sich zu dem positiven Pennin. — Zum Klinochlor, als optisch-zweiaxig (der Winkel der Axen ist bei Krystallen von verschiedenem Fundort sehr wechselnd, 30 bis 86°) mit positiver Mittellinie, stellt Descloizeaux den Chlorit von Pfitsch, Pfunders und aus dem Zillerthal, von Taberg (Tabergit) und Marienberg. An Chlorit von Traversella fand Descloizeaux das Centrum durchsichtig, schwarzgrün, zweiaxig mit negativer Mittellinie, den Rand hellgrün, durchscheinend, zweiaxig (die zwei Axen machen einen sehr spitzen Winkel) mit positiver Mittellinie. Aehnliche Verwachsungen optisch verschiedener Substanzen finden sich in einem chloritartigen Mineral von Taberg. Ein solches Mineral von Brosso in Piemont, welches grofse gleichförmig grüne sechseckige Tafeln zeigt, zweiaxig mit einem sehr kleinen Winkel der optischen Axen und negativer Mittellinie ist, fand Damour zusammengesetzt:

33,67 SiO_3 *); 20,37 Al_2O_3; 29,49 MgO; 6,37 FeO; 10,10 HO.

*) Aus der Differenz.

Am Ripidolith ist die Doppelbrechung nur schwach, die optischen Axen machen einen Winkel von etwa 20°, die Mittellinie ist positiv. — Descloizeaux ist der Ansicht, die verschiedenen chloritartigen Mineralien können, mindestens gröfstentheils, in drei, als Pennin, Klinochlor und Ripidolith zu bezeichnende Abtheilungen gebracht werden.

Chloritoïd.

Kokscharow (1) hat eine Zusammenstellung der über den Chloritoïd erschienenen Untersuchungen gegeben.

Silicate mit Fluoriden o. Sulfaten. Topas.

Kokscharow (2) machte Mittheilungen über Topase (von Nertschinsk) mit gekrümmten Flächen, ferner über eine von Kotschubey beobachtete Topascombination $\infty P . \infty \overset{o}{P} 2 . 0P$ (vom Flusse Urulga, gleichfalls in der Gegend von Nertschinsk).

Lasurstein.

Nordenskiöld (3) giebt nach der Untersuchung einer Sendung Lasursteine aus der Gegend des Baikalsee's an, dafs die blaue Farbe dieses Minerals selten natürlich, meistens durch künstliche Erhitzung hervorgebracht sei. Die Krystalle, $\infty O \infty$ und ∞O, sitzen mit einem feldspathartigen Mineral und Schwefelkies in Kalkstein (4); sie waren theilweise farblos, stellenweise grün, blau, violett, hellroth,

(1) Materialien zur Min. Rufslands II, 357. — (2) Mater. zur Min. Rufslands II, 344. — (3) Im Ausz. aus d. Bull. nat. Moscou 1857, I, 213 in d. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. X, 522. — (4) Als mit dem Lasurstein vorkommende oder verwachsene Mineralien nennt Nordenskiöld: Ein in regelmäfsigen 4- und 8seitigen, wahrscheinlich dem quadratischen System angehörenden Prismen, auch derb im s. g. Lasur-Feldspath eingewachsen vorkommendes, als *Paralogit* bezeichnetes Mineral, welches keine Spaltungsrichtung zeigt, die Härte 7 bis 7,5, das sp. G. 2,665 hat, weifs, stellenweifs blau oder rothblau, an den Kanten durchscheinend ist, in der äufseren Flamme geglüht gelb wird, in der inneren Flamme leicht mit Blasenwerfen zu farblosem Glase schmilzt, und bei Thoreld's Analyse 44,95 pC. SiO_3, 26,89 Al_2O_3, 14,44 CaO, 10,86 NaO, 1,01 CaO, Spuren von Manganoxydul und 1,85 Glühverlust ergab. Ein nur krystallisirt oder krystallinisch vorkommendes, als *Kokscharowit* bezeichnetes Mineral, mit zwei sehr deutlichen, unter 124° geneigten Spaltungsrichtungen, von Härte 5 bis 5,5, theils farblos und stark glänzend, theils braun und weniger glänzend, welches beim Erhitzen dunkel wird und dann leicht zu weifsem halbdurchsichtigem Glase schmilzt. (Dieses Mineral ist, wie auch die folgenden, noch nicht analysirt.) *Lasur-Apatit*, ein aus Kieselsäure, Phosphorsäure, Thonerde, Kalk und Magnesia bestehendes, in hexagonalen Prismen krystallisirendes himmelblaues Mineral, von Härte 5, bei starker Hitze unter Entfärbung schmelzend, vor dem Löthrohr sich wie Apatit verhaltend. *Lasur-Feldspath*, ein nicht krystallisirtes, aber Feldspathdurchgänge zeigendes, im Bruch mattes Mineral von Härte 6, sp. G. 2,597, schwer schmelzbar zu halbdurchsichtiger Masse.

von frischerem und glänzenderem Aeufseren wie die Lasursteine aus der Bucharei, deren hochblaue Färbung und mattes Aussehen sie aber durch Erhitzen annahmen.

Titanate; Tantalate; Molybdate; Vanadate. Perowskit.

Seneca (1) fand für Perowskit von Schelingen am Kaiserstuhl in Baden — kleine glänzende eisenschwarze Würfel mit deutlicher Spaltbarkeit parallel den Würfelflächen, Härte 5,5, sp. G. 4,02 — in zwei Analysen die Zusammensetzung :

58,95 TiO_2	35,69 CaO	6,23 FeO	(Summe 100,87)
59,30 „	35,94 „	5,99 „	(„ 101,23)

entsprechend der Formel (CaO, FeO), TiO_2.

Tantalit.

A. E. Nordenskiöld (2) hat die Tantalite von Skogböle in Kimito und von Härkäsaari in Tammela (in Finnland) untersucht und gefunden, dafs sie in zwei Species zu unterscheiden sind. Die eine, welcher er die Bezeichnung Tantalit läfst (sie ist auch als Tantalit mit zimmtbraunem Pulver oder als Skogbölit oder Tammela-Tantalit bezeichnet worden) kommt an den beiden genannten Localitäten vor. Das Mineral ist schwach metallglänzend, undurchsichtig, schwarz, von schwarzbraunem bis zimmtbraunem Pulver, meistens unebenem Bruch, dem sp. G. 7,8 bis 8,0 (angefressene, wahrscheinlich veränderte Krystalle ergaben 7,3 bis 7,4), Härte 6,0 bis 6,5. Es krystallisirt rhombisch, mit dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,8170 : 0,6517; die Krystalle sind gewöhnlich begrenzt von P und $\infty\bar{P}\,{}^4/_9$; untergeordnet kommen vor $\infty\breve{P}\infty$. $\infty\bar{P}\infty$. $\breve{P}\,{}^2/_3$. $\breve{P}\,{}^1/_2$. $\breve{P}\infty$. ${}^1/_6\breve{P}\infty$ und $3\breve{P}\infty$ (es ist nach N. Nordenskiöld P : P in den Seitenkanten = 91°44′, in den Endkanten = 126°1′ und 112°32′); sehr gewöhnlich sind Zwillingskrystalle, mit $\infty\breve{P}\infty$ als Zusam-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIV, 371; Chem. Centr. 1858, 286; J. pr. Chem. LXXIII, 506. — (2) Acta soc. Fennicae V, 163; Pogg. Ann. CI, 625. Nach Hermann (J. pr. Chem. LXX, 205) enthält der Tantalit von Kimito 73,07 pC. Tantalsäure, 11,02 niobige Säure, 10,08 Eisenoxyd, 3,33 Eisenoxydul, 1,32 Manganoxydul, 0,70 Zinnoxyd (Summe 99,70).

mensetzungsfläche. Vor dem Löthrohr verhält sich dieses Mineral wie das folgende, ausgenommen dafs es die Zinn- und Manganreaction nur sehr schwach zeigt. Nach Nordenskiöld ist die Zusammensetzung dieses Minerals 2 FeO, 5 TaO_2; er fand darin :

TaO_2	SnO_2	CuO	FeO	MnO	CaO	Summe
84,44	1,26	0,14	13,41	0,96	0,15	100,36.

Ixiolith.

Die andere Mineralspecies, welche A. E. Nordenskiöld *Ixiolith* nennt (N. Nordenskiöld hatte sie Kimito-Tantalit genannt), ist nur, zusammen mit der vorhergehenden, bei Skogböle gefunden wurden. Der Ixiolith ist schwach metallglänzend, schwarzgrau bis stahlgrau, von braunem Pulver, flachmuscheligem, zuweilen fast unebenem Bruch, dem sp. G. 7,0 bis 7,1 (in reinen Stücken), der Härte 6,0 bis 6,5. Auch er krystallisirt rhombisch, mit dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,5508 : 1,2460; die Krystalle zeigen gewöhnlich vorherrschend $0P . \infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty$, untergeordnet $P . \infty P . \breve{P}\infty . 3\breve{P}\infty$ und $^1/_3\breve{P}\infty$ (es ist P : P in den Seitenkanten = 137°40′, in den Endkanten = 95°6′ und 70°28′; $\infty P : \infty P$ = 122°19′); Zwillingskrystalle sind häufig, mit $^1/_3\bar{P}\infty$ als Zusammensetzungsfläche. Vor dem Löthrohr verändert sich der Ixiolith in der Zange nicht; er löst sich leicht in Borax und Phosphorsalz mit Eisen- und Manganreaction; er giebt mit Soda auf Kohle reducirt reichliche Flittern von Zinn. Seine Zusammensetzung ist noch nicht genauer bekannt; Nordenskiöld vermuthet, sie möge durch 2 (FeO + MnO) + 5 (5 TaO_2 + SnO_2) ausgedrückt sein.

Tyrit.

Die von Kenngott behauptete Identität des Tyrits mit dem Fergusonit (1) wird von D. Forbes (2) bezweifelt. Dieser giebt jetzt, zu seiner früheren Analyse (3) des Tyrits von Hampemyr auf Tromöe, noch eine des Tyrits von Helle bei Naeskül in der Gegend von Arendal :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 962 f. — (2) Phil. Mag. [4] XIII, 91. — (3) Jahresber. f. 1855, 963.

Tyrit.

TaO_2	YO	CaO	CeO	LaO	FeO	UO	SnO_2	Al_2O_3	ZrO	HO	Summe
44,48	27,83	1,68	5,63	1,47	2,11	5,99	Spur	3,55	2,78	4,66	100,18.

Die Krystalle von Helle sind stets auf schwarzem Glimmer spiefsförmig aufgewachsen, mit so undeutlichen Flächen, dafs eine krystallographische Bestimmung nicht möglich war; sie scheinen dem quadratischen System anzugehören, zeigen in Einer Richtung deutliche, in zwei Richtungen spurenweise Spaltbarkeit, die Härte 6,5, das sp. G. 5,13 bis 5,36, graubraune bis nelkenbraune Farbe, gelblichbraunen Strich, Harzglanz, dem Metallglanz sich nähernd. Forbes hebt, als den Tyrit von dem Fergusonit unterscheidend, namentlich das geringere sp. G. des ersteren hervor und die verschiedene Zusammensetzung, nach Hartwall's (1) Analyse des Fergusonits, und dafs dieser kein Wasser enthält.

Adelpholit. Als Adelpholit hat, wie A. E. Nordenskiöld (2) mitgetheilt, N. Nordenskiöld ein zu Rajamäki und Laurinmäki bei Torro im Tammela-Kirchspiel in Finnland gefundenes Mineral bezeichnet. Dieses kommt mit Beryll und kleinen Tantalitkrystallen in Feldspath eingesprengt vor, krystallisirt quadratisch (Näheres über die Form ist nicht angegeben), ist braungelb, vom Braunen bis ins Schwarze, fettglänzend, an den Kanten durchscheinend, zeigt weifsen oder weifslichgelben Strich, muscheligen Bruch, die Härte 3,5 bis 4,5, das sp. G. 3,8; es sei wahrscheinlich niobs. und tantals. Eisen- und Manganoxyd (oder Oxydul), mit 9,7 pC. Wasser.

Bleigelb. Damour und Descloizeaux (3) fanden an kleinen gelblichgrünen durchsichtigen Krystallen von Bleigelb aus dem Gold und Platin führenden Sande von Antioquia die quadratische Combination $P\infty . \frac{1}{2}P\infty . 0P . P$ und die Winkel $0P : P\infty = 122^{0}32'$, $0P : \frac{1}{2}P\infty = 142^{0}$, $P\infty$:

(1) Vgl. Rammelsberg's Handwörterb. d. chem. Min. I, 236. — (2) Am S. 668 angef. Ort. — (3) In der S. 654 angef. Abhandl.

$^1/_2 P\infty = 160^0 10'$, $P\infty : P\infty$ in den Seitenkanten $= 115^0 10'$, $0P : P = 114^0 20'$, $P : P$ in den Seitenkanten $= 131^0 40'$.

Aräoxen. Bergemann (1) fand in dem Aräoxen (2) von Dahn im Lauterthale in Rhein-Bayern :

PbO	ZnO	AsO_5	VO_3	Al_2O_3, Fe_2O_3 *)	Summe
52,55	18,11	10,52	16,81	1,34	99,33,

*) Mit Spuren von Phosphorsäure.

wonach der Aräoxen eine Verbindung von drittel-vanadins. Bleioxyd mit arsens. Zinkoxyd bilden würde.

Dechenit. Eusynchit. Brush (3) theilt mit, dafs nach Krantz Aräoxen und Dechenit (4) ein und dasselbe Mineral, auch von derselben Localität sind, und dafs er selbst in von Krantz erhaltenem Dechenit einen beträchtlichen Zinkgehalt gefunden. Auch im Eusynchit (5) fand Brush einen Zinkgehalt.

Phosphate; Arseniate. Wawellit. Ein bei Steamboat, Chester County in Pennsylvanien, vorkommender Wawellit zeigt nach Genth (6) rhombische, manchmal sternförmig gruppirte Krystalle (Dana fand ein Prisma von 123 bis 124^0), gewöhnlich aber stalactitenförmige oder traubige Massen als Ueberzug auf Brauneisenstein. Der stalactitenförmige Wawellit ergab :

34,68 PO_5; 36,67 Al_2O_3; 28,29 HO,

nebst 0,22 beigemengtem Brauneisenstein und Spuren von Fluor (Summe 99,86), entsprechend der Formel $3 Al_2O_3, 2 PO_5 + 12 HO$.

Triphyllin. G. K. F. Gerlach (7) fand in dem Triphyllin aus dem Granit von Bodenmais :

PO_5	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	LiO	Summe
40,32	36,54	9,05	0,58	1,97	0,35	2,51	6,84	98,16.

Das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO und PO_5 ist = 3,4 : 5, dem von Rammelsberg (8) angenommenen 3,5 : 5 sehr nahe kommend.

(1) Jahrb. Min. 1857, 397. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 758. — (3) Sill. Am. J. [2] XXIV, 116. — (4) Jahresber. f. 1850, 752. — (5) Jahresber. f. 1855, 964. — (6) Sill. Am. J. [2] XXIII, 423. — (7) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. IX, 149. — (8) Jahresber. f. 1852, 889.

Phosphorit.

W. Mayer (1) untersuchte den Phosphorit von Amberg, welcher hier im Jurakalk nesterweise in nierenförmigen stalactitischen Massen mit strahlig-faseriger Textur vorkommt; er ist gelblichweifs, leicht zerreiblich. Reine weifse Stücke ergaben :

Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	PO_5	CO_2	Fl	X*)	Summe
0,90	52,21	0,09	0,27	0,39	39,57	2,78	1,90	1,96	100,07.

*) Bergart und Kieselsäure.

In diesem Phosphorit fand Mayer auch einen Jodgehalt. Reinsch (2) glaubt nach seinen Versuchen, dafs dieser Jodgehalt nur einzelnen Stücken dieses Minerals, anderen nicht zukomme.

Ueber das natürliche Vorkommen von phosphors. Kalk vgl. auch S. 633.

Ytterspath. (Castelnaudit.)

Wie im Jahresber. f. 1853, S. 841 angegeben wurde, hatte Damour ein als wasserhaltig betrachtetes Phosphat der Yttererde, welches im diamantführenden Sande aus Bahia gefunden wurde, als Castelnaudit bezeichnet. Es wurde damals schon erinnert, dafs der Wassergehalt vielleicht unwesentlich ist; dafs er dies ist und bei der früheren Untersuchung auf der Beimengung von Diaspor beruhte, hat nun Damour (3) selbst angegeben; für eine quantitative Analyse reichte das vorhandene Material nicht. — Ein früher für kiesels. Yttererde gehaltenes, gleichfalls in jenem Sande vorkommendes Mineral erkannte er nun auch als phosphors. Yttererde. Dieses Mineral bildet zimmtbraune undurchsichtige abgerundete Körner, manchmal quadratische Pyramiden, von 4,39 sp. G., ritzt Glas schwach, löst sich vor dem Löthrohr in Phosphorsalz nur schwierig; es ergab :

31,64 PO_5; 60,40 YO; 7,40 TiO_2 u. ZrO; 1,20 U_2O_3 u. Fe_2O_3 (Summe 100,64).

(1) Ann. Ch. Pharm. CI, 281; J. pr. Chem. LXX, 501; Dingl. pol. J. CXLIV, 399; Chem. Centr. 1857, 384. Nach einer Mittheilung von Gorup-Besanez an Mayer stammte das von Schröder (Jahresber. f. 1854, 857) untersuchte fluorfreie Mineral nicht von Amberg, sondern wahrscheinlich von Redwitz. — (2) N. Jahrb. Pharm. VII, 323. — (3) In der S. 653 angef. Abhandl.

Monazit.

Damour und Descloizeaux (1) untersuchten Monazitkrystalle aus dem Gold und Platin führenden Sande vom Rio-Chico in Antioquia. An den monoklinometrischen Krystallen $\infty P . \infty P \infty . + P . + P \infty$ mit $0P$ als Spaltungsfläche bestimmten sie $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 93°20′, $+P : +P$ daselbst = 107° ungefähr, $+P : +P\infty$ = 143°40′, $0P : \infty P\infty$ = 76°15, $+P\infty : 0P$ = 129°30′, $+P\infty : \infty P\infty$ = 127°0′. Es wurde darin gefunden :

28,6 PO_5; 45,7 CeO; 24,1 LaO; 1,6 Unlösl. in Schwefelsäure,

(keine Thorerde), entsprechend der Formel 3(CeO, LaO), PO_5.

Zschau (2) giebt in der Beschreibung eines grofsen Monazitkrystalls von Helle in Norwegen die Winkel: $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 92 bis 93°, $0P : +P\infty$ = 130°, $0P : \infty P\infty$ = 77°, $0P : +P$ = 121°, $0P : (P\infty)$ = 138°, $0P : (2P\infty)$ = 119°.

Uranglimmer. (Uranit; Autunit.)

Nach Descloizeaux (3) ist der gelbe (Kalk-)Uranglimmer (Uranit, Autunit) mit dem grünen (Kupfer-)Uranglimmer (Chalkolith) nicht isomorph, sofern ersterer optisch-zweiaxig ist, somit nicht quadratische Krystallform hat. Nach Descloizeaux ist er rhombisch, mit $\infty P : \infty P$ = 93°.

Bleigummi. (Hitchcockit).

Als Hitchcockit hatte Shepard (4) ein in der Canton Mine (Georgia) auf Glimmerschiefer als dünner, bisweilen traubiger Ueberzug vorkommendes Mineral von weifser, bläulicher, gelblicher oder grünlicher Farbe, farblosem Strich, Härte 2,75 bis 3, sp. G. 2,909 beschrieben, welches wasserhaltige phosphors. Thonerde mit Zinkoxyd sei. Nach F. A. Genth (5) zeigt das als Hitchcockit benannte Mineral

(1) In der S. 654 angef. Abhandl. — (2) Aus d. Allg. deutschen Nat. Zeit., Dresden 1857, 208 in Sill. Am. J. [2] XXV, 410. — (3) In der S. 652 angef. Abhandl. — (4) Report on the Canton Mine, Georgia; Newhaven 1856; ferner in seinem Treatise on Mineralogy, 3. ed., 401. — (5) Sill. Am. J. [2] XXIII, 424.

Bleigummi. (Hitchcockit).

unter starker Vergröfserung krystallinische Structur; er fand dafür die Härte 4,5, das sp. G. 4,014, die Zusammensetzung:

Unlösl.	Cl	CO_2	PO_5	PbO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	HO	Summe
0,48	0,04	1,98	18,74	29,04	25,54	0,90	1,44	20,86	99,02
1,11			18,74		24,69	0,68	1,49	21,65	

und stellt dafür, nach Abrechnung der Kohlensäure als Beimengung RO, CO_2, die Formel $3PbO, PO_5 + 3Al_2O_3, 2PO_5 + 3(Al_2O_3, HO) + 24HO$ auf. Dana (1) machte darauf aufmerksam, dafs sich dieses Mineral, dem Bleigummi sich an die Seite stellend, als bestehend aus phosphors. Bleioxyd mit Thonerdehydrat betrachten lasse. Shepard (2) stellte in Abrede, dafs Genth wahren Hitchcockit untersucht habe; Genth (3) fand die von ihm angegebene Zusammensetzung bei der qualitativen Untersuchung eines von Shepard selbst als Hitchcockit bestimmten Minerals bestätigt. Nach Shepard kommt in der Canton Mine auch Bleigummi vor; nach Genth (4) ist ein angeblich (5) von Shepard als Bleigummi bestimmter gelblichgrüner Ueberzug auf Quarz unreiner Kupfervitriol.

Pyromorphit. (Cherokin.)

Cherokin nannte Shepard in seinem *Report on the Canton Mine* ein wie Pyromorphit krystallisirtes, die Farbe des Weifsbleierzes habendes Mineral von 4,8 sp. G., welches aus Phosphorsäure, Thonerde, Zinkoxyd und Wasser bestehe; später (6) gab er phosphors. Bleioxyd als vorwaltenden Bestandtheil neben den eben genannten an. Genth (7) fand darin weder Thonerde, noch Zinkoxyd, noch Wasser, das Mineral selbst von Pyromorphit nicht verschieden. Nach Shepard (8) war das von Genth Untersuchte kein wahrer Cherokin; aber auch T. S. Hunt (9) erkannte von

(1) Sill. Am. J. [2] XXIV, 125. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIV, 41. — (3) Sill. Am. J. [2] XXIV, 133. — (4) Sill. Am. J. [2] XXIII, 422. — (5) Shepard's Widerspruch Sill. Am. J. [2] XXIV, 41. — (6) Treatise on Mineralogy, 3. ed., 407. — (7) Sill. Am. J. [2] XXIII, 422. — (8) Sill. Am. J. [2] XXIV, 38. — (9) Sill. Am. J. [2] XXIV, 275.

Shepard selbst erhaltenen Cherokin (milchweifse Prismen) als Pyromorphit, dem weniger als 1 pC. einer weifsen Substanz (vielleicht phosphors. Kalk oder Thonerde) beigemengt war.

Vivianit.

In derbem indigoblauem Vivianit von Allentown, Monmouth County in New-Jersey, fanden **C. A. Kurlbaum** (*I* u. *II*) und **F. A. Genth** (*III*), wie Letzterer mittheilt (1) :

	PO_5	FeO	Fe_2O_3	MgO	HO	
I	29,65	27,62	18,45	0,08	25,60	(Summe 101,35)
II	29,21			0,10		
III	29,48		19,70			

entsprechend der Formel : $10(3\,FeO, PO_5 + 8\,HO) + 3(3\,Fe_2O_3, 2\,PO_5 + 10\,HO)$.

Grüneisenstein. (Dufrenit.)

Nach **F. A. Genth** (2) kommt Grüneisenstein in der Grünsandformation bei Allentown in New-Jersey in strahligfaserigen, einen Ueberzug bildenden Massen vor, mit dunkellauchgrüner, bei beginnendem Uebergang in Brauneisenstein brauner Farbe. **C. A. Kurlbaum** fand in dem grünen Mineral :

0,72 SiO_3; 32,61 PO_5; 3,77 FeO; 53,74 Fe_2O_3; 10,49 Wasser (Summe 100,95),

annähernd entsprechend der Formel $(3\,FeO, PO_5 + 8\,HO) + 6(3\,Fe_2O_3, 2\,PO_5 + 4\,HO)$. **Genth** ist der Ansicht, es möge etwas Vivianit beigemengt gewesen sein, und dem reinen Grüneisenstein die Formel : $3\,Fe_2O_3, 2\,PO_5 + 4\,HO$ zukommen.

Svanbergit.

Dauber (3) fand an durchscheinenden bis durchsichtigen, scharf ausgebildeten Krystallen von Svanbergit (4), deren Farbe die der brasilischen Topase war, die rhomboëdrische Combination R . 4R (R : R in den Endkanten $= 90^0 35'$, R : 4R $= 154^0 30'$; die Krystalle sind deutlich spaltbar parallel 0R). Die Form kommt der des Beudandits nahe.

(1) Sill. Am. J. [2] XXIII, 422; J. pr. Chem. LXXIII, 207. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIII, 424. — (3) Pogg. Ann. C, 579; Jahrb. Min. 1857, 711. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 861.

Beudantit.

Beudantit ist, aufser zu Horhausen in Rheinpreufsen (von wo die von Levy zuerst untersuchten und als Beudantit benannten rhomboëdrischen Krystalle stammten; später wurde das Mineral oft als mit Würfelerz identisch betrachtet), nach Dauber's Angabe auch auf der Grube »schöne Aussicht« bei Dernbach unweit Montabaur in Nassau vorgekommen und von Krantz zu Glandore bei Cork in Irland gefunden worden. Dauber fand die Krystalle, die sich selten zu Messungen eignen, rhomboëdrisch, mit den Flächen R. — R. — 2R. — 4R. — 5R und der Neigung R : R in den Endkanten (im Mittel ziemlich abweichender Messungen) = 91°18′. Die bei Dernbach besonders häufigen Rhomboëder — 2R lassen sich ziemlich leicht parallel 0R spalten; bei den würfelähnlichen gelang dies nicht.

Rammelsberg (1) untersuchte den Beudantit von Cork. Die kleinen grünen, theilweise mit einem rostfarbigen Ueberzug bedeckten Rhomboëder liefsen sich von der, aus braunschwarzem Eisensinter bestehenden Unterlage nicht ganz sondern; sp. G. der möglichst reinen Bruchstücke = 4,295; das Mineral wird von Salzsäure nur schwer, von Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, von Kalilauge nicht vollständig zersetzt. Gefunden wurde im Mittel mehrerer Analysen :

SO_3	PO_5	AsO_5	PbO	CuO	Fe_2O_3	HO	Summe
13,76	8,97	0,24	24,05	2,45	40,69	9,77	99,93,

annähernd dem Aequivalentverhältnifs $4 Fe_2O_3$, $2 PbO$, $3 SO_3$, PO_5, $9 HO$ oder der Formel $2(PbO, SO_3) + Fe_2O_3, SO_3 + 3 Fe_2O_3, PO_5 + 9 HO$ entsprechend. Rammelsberg bemerkt, dafs von Percy's Analysen (2) des Minerals von Horhausen die eine (I) nahe kommende Resultate, nur die Arsensäure vor der Phosphorsäure überwiegend, ergab; Rammelsberg selbst fand in dem Horhauser Beudantit nur Phosphorsäure mit Spuren von Arsensäure.

(1) Pogg. Ann. C, 581; Chem. Centr. 1857, 456; Jahrb. Min. 1857, 711; Phil. Mag. [4] XIV, 159. — (2) Jahresber. f. 1850, 754.

Beudantit.

F. Sandberger (1) fand am Beudantit von Dernbach auch 5R. — 5/2R. 0R (5R : 5R = 62°), an dem von Horhausen auch 5R. 0R, und R. — R. 0R an den Krystallen aller Fundorte. Das Mineral ist dunkel-olivengrün bis hell-gelbgrün, im Strich hell-grünlichgelb, durchscheinend bis durchsichtig, glasglänzend, dem Diamantglanz sich nähernd, von Härte 3,5 und sp. G. 4,0018 (Krystalle von Dernbach). Vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt es unter Aufblähen leicht zu einer Bleikörner enthaltenden magnetischen schwarzen Masse; in den Varietäten von Cork und Dernbach wurde neben Schwefelsäure nur Phosphorsäure, in dem Mineral von Horhausen auch viel Arsensäure gefunden. R. Müller fand *A* in reinen Krystallen von Dernbach (im Mittel mehrerer Analysen), *B* in dem, von anhängendem Brauneisenstein nicht vollständig zu trennendem Mineral von Horhausen :

	SO_3	PO_5	AsO_5	PbO	CuO	Fe_2O_3	HO	Summe
A	4,61	13,22	Spur	26,92	Spur	44,11	11,44	100,30
B	1,70	2,79	12,51	23,48	—	47,28	?	

wonach Sandberger als allgemeine Formel des Beudantits : $PbO, SO_3 + 3PbO, (AsO_5, PO_5) + 3[3Fe_2O_3, (AsO_5, PO_5)] + 24HO$ annimmt.

Kobaltblüthe.

Lindacker (2) fand in Kobaltblüthe von Joachimsthal :

AsO_5	SO_3	CoO	NiO	FeO	CaO	HO	Summe
36,42	0,86	23,75	11,26	3,51	0,42	23,52	99,74.

Euchroït?

Kenngott (3) bemerkte an einem Exemplare von Dioptas aus der Kirgisensteppe zwischen den Krystallen dieses Minerals auch einen, im Aussehen etwas an Euchroït erinnernden rhombischen Krystall von smaragdgrüner Farbe mit einem Stich in's Gelbliche und der Form $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0P . \breve{P}\infty . \frac{1}{m}\bar{P}\infty$ ($\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Haupt-

(1) Pogg. Ann. C, 611; J. pr. Chem. LXXI, 285. — (2) Aus J. F. Vogl's : Gangverhältnisse u. Mineralreichthum Joachimsthals (Teplitz, 1857), 160 in Sill. Am. J. [2] XXV, 407. — (3) Pogg. Ann. CII, 308.

schnitt unter 120°, $\mathring{\breve{P}}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst = 90° ungefähr). Genaueres wurde über denselben nicht ermittelt.

Sulfate. Schwerspath.

F. Pfaff (1) beschrieb einen sehr flächenreichen Schwerspathkrystall von der jungen hohen Birke bei Freiberg. Derselbe zeigt (die deutlichste Spaltungsrichtung als 0P genommen) $0P \,.\, \mathring{P}\infty \,.\, \infty\mathring{P}\infty \,.\, \infty\mathring{\breve{P}}4 \,.\, \frac{1}{2}\breve{P}2 \,.\, \frac{2}{3}\mathring{P}8 \,.\, \mathring{P}2 \,.\, \frac{1}{3}P \,.\, \frac{1}{2}P \,.\, P \,.\, \infty P \,.\, \infty\bar{P}\frac{3}{2} \,.\, \infty\bar{P}2 \,.\, \bar{P}4 \,.\, \frac{1}{4}\bar{P}\infty \,.\, \frac{1}{2}\bar{P}\infty \,.\, \bar{P}\infty \,.\, \infty\bar{P}\infty$; er ist in der Richtung der Brachydiagonale verlängert ausgebildet.

Cölestin.

Websky (2) hat die Cölestinkrystalle von Pschow bei Rybnik in Oberschlesien krystallographisch untersucht. Er fand daran die Flächen (die deutlichste Spaltungsrichtung als 0P genommen) : $0P$, $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$, $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$, $2\mathring{P}\infty$, $\mathring{P}\infty$, $\frac{2}{3}\mathring{P}\infty$, $\frac{1}{2}\mathring{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\bar{P}2$, ∞P, $\infty\mathring{P}2$, P, $\mathring{P}2$, $\mathring{P}3$, $\mathring{\breve{P}}6$, $\mathring{P}16$, $\frac{5}{3}\mathring{P}\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}\mathring{P}3$, $\frac{4}{3}\mathring{P}4$, $\frac{8}{7}\breve{P}8$, $\frac{24}{23}\breve{P}24$, $2\mathring{P}4$, $\frac{2}{3}\mathring{P}4$, $\frac{2}{3}\breve{P}6$, $\frac{2}{3}\breve{P}16$, $\frac{1}{2}\mathring{\breve{P}}\frac{2}{3}$, außerdem noch einige ungewiſs gelassene. Er bestimmte $0P : \breve{P}\infty = 127°56'$, $0P : \frac{1}{2}\bar{P}\infty = 140°50'$, woraus $\infty P : \infty P = 103°32'$; der letztere Winkel war früher gröſser (von Kupffer = 104°20′, von Mohs = 103°58′) gefunden worden; Websky vermuthet, der Cölestin von Pschow möge stark kalk- oder barythaltig sein.

Glaubersalz.

Glaubersalz kommt nach H. Haw (3), zusammen mit Boronatrocalcit, in Höhlungen im Gyps in Neu-Schottland vor; es wurden darin gefunden 44,54 pC. NaO, SO_3, 55,46 HO. — Lajonkaire (4) machte Mittheilungen über das natürliche Vorkommen von schwefels. Natron in Spanien.

Astrakanit o. Blödit.

Ein dieselben Bestandtheile, wie der Astrakanit oder Blödit (5) (MgO, SO_3 + NaO, SO_3 + 4 HO), aber in etwas anderen Mengenverhältnissen einschlieſsendes Salz, welches in der Gegend von Mendoza in Süd-Amerika das trockene Land weithin überdeckt, auch in undeutlichen

(1) Pogg. Ann. CII, 464. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 303. — (3) Sill. Am. J. [2] XXIV, 232. — (4) Compt. rend. XLV, 17. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1856, 875 f.

Krystallen vorkommt, wurde von A. A. Hayes (1) untersucht. Dieser fand die Zusammensetzung wechselnd, in einem Stück :

Astrakanit o. Blödit.

49,66 SO_3; 23,76 NaO; 9,90 MgO; 0,26 Cl; 16,42 HO,

in anderen Stücken :

NaO, SO_3	MgO, SO_3	HO	NaCl	X*)	
48,00	34,20	16,42	1,21	0,17	
45,82	33,19	18,84	1,79	0,30	0,06 Sand
45,74	33,31	19,60	1,16	0,13	0,06 Sand

*) Quells. Kalk u. kiesels. Eisenoxydul.

Bei 32° getrocknet enthält das Salz nur 15,2 pC. Wasser.

L. Barth (2) fand in s. g. Keramohalit, welcher bei Nikolsdorf unterhalb Lienz im Pusterthale in Tyrol eine Glimmerschieferwand als lichtgelbe bis weifse zerreibliche Kruste von feinfaseriger Structur überzieht :

Halotrichit. (Alunogen; Keramohalit.)

15,8 Al_2O_3*); 36,0 SO_3; 48,4 HO (Summe 100,2),

*) Mit Spuren von Eisen.

der Formel Al_2O_3, 3 SO_3 + 18 HO entsprechend.

Wie Vogl (3) mittheilt, fand Lindacker in Uranvitriol von Joachimsthal :

Uranvitriol (Johannit).

20,02 SO_3; 67,72 UO, U_2O_3; 5,99 CuO; 0,20 FeO; 5,59 HO (Summe 99,52),

woraus die Formel 2 ([UO, U_2O_3], SO_3) + CuO, SO_3 + 4 HO abgeleitet wurde. — In Joachimsthal kommt auch basisches Uransulfat vor, in Form weicher kugeliger und klumpiger Ueberzüge von erdigem Aussehen, pistazien- oder spangrüner Farbe und blafs- oder apfelgrünem Strich; es fand Lindacker *A* in einer kalk-, *B* in einer kupferhaltigen Varietät :

	SO_3	UO, U_2O_3	CaO	FeO	CuO	HO	Summe
A :	12,34	79,50	1,66	0,12	—	5,49	99,11
B :	12,13	79,69	0,05	0,36	2,24	5,25	99,72

woraus die Formel 2 (3 [UO, U_2O_3], 2 SO_3) + [CaO, CuO], SO_3 + 10 HO abgeleitet wurde.

(1) Aus Proc. Boston Soc. N. H. V, 391 f. in Sill. Am. J. [2] XXIV, 112. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIV, 289; Chem. Centr. 1857, 712. — (3) Aus dessen : Gangverhältnisse u. Mineralreichthum Joachimsthals (Teplitz, 1857), 95 in Sill. Am. J. [2] XXV, 414.

Urangrün (Uranochalcit). Das Urangrün (Uranochalcit) kommt bei Joachimsthal in kleinkörnigen Krusten und in Drusen vor, nadelförmig krystallinisch, mit grasgrüner bis apfelgrüner Farbe. Lindacker fand darin, im Mittel von zwei Analysen :

20,08 SO_3; 36,14 UO, U_2O_3; 6,55 CuO; 10,10 CaO; 0,14 FeO; 27,16 HO

entsprechend der Formel UO, U_2O_3 + CuO, SO_3 + 2 (CaO, SO_3) + 18 HO.

Uranblüthe (Zippeït). Von der Uranblüthe (Zippeït) wurden *A* eine kupferhaltige Varietät (schwefelgelbe zarte Nadeln oder spiefsige Rosetten oder warzige Krusten), *B* eine kupferfreie Varietät (citrongelb bis orangegelb) analysirt :

A :	17,36 SO_3;	62,04 U_2O_3;	—	5,21 CuO;	15,28 HO	(Summe 99,84)
B :	13,06 „	67,86 „	0,17 Fe_2O_3;	0,61 CaO;	17,69 „	(„ 99,39);

A entspricht der Formel CuO, SO_3 + 3 U_2O_3, 2 SO_3 + 12 HO, *B* der Formel 3 U_2O_3, 2 SO_3 + 12 HO. Das Mineral enthält keine Kohlensäure.

Uranocher. Von dem Uranocher, gleichfalls von Joachimsthal, untersuchte Lindacker *A* eine citrongelbe, *B* eine orangegelbe Varietät :

A :	7,12 SO_3;	70,94 U_2O_3;	0,28 CuO;	0,41 Fe_2O_3;	20,88 HO	(Summe 99,58)
B :	10,17 „	66,05 „	2,62 CaO;	0,86 „	20,06 „	(„ 99,76).

Eine andere weniger reine Varietät enthielt auch Blei- und Manganoxyd.

Carbonate. Lanthanit. F. A. Genth (1) fand in dem Lanthanit von Betlehem in Pennsylvanien, in Uebereinstimmung mit früheren Untersuchungen (2), 54,95 u. 54,83 pC. Lanthanoxyd mit Didymoxyd und 21,08 Kohlensäure.

Witherit. Nach Heddle (3) ist Thomson's *Sulfato-Carbonate of Barytes* nur Witherit, der mit kleinen Krystallen von Schwerspath incrustirt ist. Es enthielten solche Mineralien, *A* von Dufton, *B* von Hexham :

A :	99,24 BaO, CO_2;	0,54 BaO, SO_3;	0,22 CaO, CO_2	(Summe 100,00)
B :	98,96 „	0,94 „	Spur „	(„ 99,90).

(1) Sill. Am. J. [2] XXIII, 425. — (2) Jahresber. f. 1853, 850; f. 1854, 865. — (3) Phil. Mag. [4] XIII, 537; vgl. Jahresber. f. 1853, 843.

Weifsbleierz.

D e c h e n (1) besprach ein Beispiel, dafs (im alten Elisabeth-Stollen im Bleiberge bei Commern) die Auflösung des Weifsbleierzes und der Absatz desselben noch gegenwärtig fortdauert.

Kalkspath.

K e n n g o t t (2) beschrieb Einschlüsse von Kalkspath in Kalkspath, nach Handstücken von Derbyshire, Staffordshire und Nagyag in Siebenbürgen, und von Eisenspath in Kalkspath, nach einem Handstück von Dollendorf im Siebengebirg.

D. F o r b e s (3) fand in dunkelbraunen Kalkspathkrystallen von Naeskul bei Arendal :

CaO, CO_2	FeO, CO_2	MnO, CO_2	Al_2O_3	PO_5	Unlösl.
98,39	0,79	0,23	0,38	Spur	0,21.

Bitterspath.

In Bitterspath von Zöptau in Mähren (das Mineral ist grünlichgrau bis gelblichweifs; R : R = 106°17′; sp. G. 2,924) fand T s c h e r m a k (4) :

47,20 CO_2; 2,76 FeO; Spur v. MnO; 36,61 CaO; 19,68 MgO (Summe 100,25),

der Formel $CaO, CO_2 + (MgO, FeO), CO_2$ entsprechend.

Ankerit.

R. L u b o l d t (5) fand in dem Ankerit von Lobenstein in Reufs (sp. G. 3,01) :

CaO, CO_2	FeO, CO_2	MgO, CO_2	MnO, CO_2	Summe
51,61	27,11	18,94	2,24	99,90

entsprechend der Formel $CaO, CO_2 + (FeO, MgO, MnO), CO_2$.

Eisenspath.

P i n n o (6) fand in Eisenspath von Hüttenberg in Kärnthen :

54,67 FeO; 3,45 MnO; 1,33 CaO; 2,61 MgO; 37,70 CO_2 (Summe 99,76);

er schliefst daraus, dafs der Sauerstoffgehalt der Basen im Vergleich zu dem der Kohlensäure ein etwas gröfserer ist, als der Formel RO, CO_2 entspricht, es sei ein Theil des Ei-

(1) Aus d. Verh. d. niederrhein. Gesellsch. f. Naturk. zu Bonn, 1857, April 1 in Jahrb. Min. 1858, 216. — (2) Pogg. Ann. CII, 308 ff. — (3) Aus Edinb. New. Phil. Journ. [2] VI, 119 in Sill. Am. J. [2] XXV, 404. — (4) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt, 1857, 760. — (5) Pogg. Ann. CII, 455. — (6) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. X, 35.

sens als Oxyd (3,10 pC. an letzterem betragend) dem Mineral beigemengt.

Kobaltmanganspath.

Ein von Krantz auf den Halden der Gruben von Rheinbreitbach gefundenes dunkelrothes, theils in Quarz verwachsenes, theils auf ziemlich weifsem Manganspath abgelagertes Mineral ist von Bergemann (1) untersucht worden. Es ist meist tief-pfirsichblüthroth, selten lichter, fast durchsichtig, glasglänzend, von Härte 4 und sp. G. 3,6608; es bildet theils krystallinische Massen, theils kleine rhomboëdrische Krystalle. Die Analyse ergab für ein ziemlich dunkelroth gefärbtes Stückchen :

MnO, CO_2	CoO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Quarz	Summe
90,88	3,71	2,07	1,09	1,36	99,11.

Zinkblüthe.

Ueber ein der Zinkblüthe zuzuordnendes faseriges weifses kohlens. Zinkoxyd, welches jetzt in grofsen Mengen aus Spanien ausgeführt und auf belgischen Hütten zu Gute gemacht wird, hat Nöggerath (2) Mittheilungen gemacht.

Wismuthspath.

F. A. Genth (3) fand in dem Wismuthspath von Brewer's Mine, Chesterfield-District in Süd-Carolina (4), *A* in einer helleren, *B* in einer dunkleren Varietät (bei den Analysen *a* wurde das fein gepulverte Mineral mit verdünnter Salpetersäure behandelt, bei *b* mit starker Salzsäure digerirt, wo sich Alles aufser der Kieselsäure löste) :

		X*)	BiO_3	TeO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_3	CO_2	HO	Summe
A	*a*	25,42(1,59)	64,72	—	0,91	0,74	0,48	—	—	
	b	—	64,24	0,05	6,64	1,18	17,78	5,08	3,94	98,91;
B	*a*	28,16(2,62)	62,15	—	1,30	0,68	—	—	—	
	b	—	61,45	0,06	11,20	2,09	13,99	5,12	5,41	99,32.

*) In verdünnter Salpetersäure Unlösliches; die eingeklammerten Zahlen geben das darin enthaltene Wasser an.

Genth kommt, nach Abzug des im Rückstand von der Behandlung mit Salpetersäure enthaltenen Wassers von der Gesammtmenge des Wassers, zu dem Resultat, in *A*

(1) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinl. u Westphalens, 1857, 111. — (2) Verhandl. d. naturh. Ver. d. Rheinl. u. Westphalens 1857, S. XXV; Jahrb. Min. 1857, 325. — (3) Sill. Am. J. [2] XXIII, 426. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 778.

sei 9 (BiO_3, CO_2) + 2 (BiO_3, HO) + 10 HO, in *B* 6 (BiO_3, CO_2) + BiO_3, HO + 7 HO enthalten.

Borate. Boronatrocalcit. (Hayesin.)

H. Haw (1) beschrieb das Vorkommen von Boronatrocalcit im Gyps in Neuschottland (namentlich bei Windsor). Dieses Mineral findet sich hier in dünnen Adern zusammen mit Glaubersalz, oder in warzenförmigen weifsen Massen, mit feinfaserigen und seideglänzenden Bruchflächen; es zeigt Härte 1, sp. G. 1,65, ist geschmacklos. Haw fand *A* in dem lufttrockenen Mineral, *B* nach dem Entfernen beigemengter leicht löslicher Verunreinigungen durch Auswaschen mit kaltem Wasser in dem lufttrockenen Rückstand :

	NaO	CaO	BO_3*)	HO	SO_3	MgO
A	8,36	13,95	41,97	34,39	1,29	0,04
B	7,21	14,20	44,10	34,49	—	—

*) Aus der Differenz.

Die letztere Zusammensetzung entspricht der Formel NaO, 2 BO_3 + 2 CaO, 3 BO_3 + 15 HO, welche, bis auf einen gröfseren Wassergehalt, mit der von Ulex (2) gegebenen übereinstimmt.

Chloride; Bromide; Jodide; Fluoride. Steinsalz.

Ueber das Steinsalz von Djebel-Sahari in Algerien hat Ville (3) Mittheilungen gemacht. Es fand *A* in weifsem, *B* und *C* in graulichem Steinsalz, *D* in einem weifsen Steinsalz-Stalactiten von dieser Localität :

	NaCl	MgCl	CaCl	MgO, SO_3	CaO, SO_3	Unlösl.*)	HO†)	HO††)	Summe
A Simon :	98,34	0,05	—	0,03	0,60	1,20	0,10	0,30	100,62
B Simon :	95,73	0,09	0,19	—	1,06	2,49	0,20	0,50	100,26
C Ville :	91,70	0,13	—	0,16	2,31	5,41	0,55	0,10	100,36
D Simon :	98,06	0,10	—	—	1,42	0,04	0,30	0,30	100,22

*) Kohlens. Magnesia, kohlens. Kalk, Eisenoxyd, Sand und Thon. — †) Chemisch gebundenes. — ††) Hygroscopisches.

In dem weifsen oder schwach-gelblichen Beschlag, welcher sich an den Rändern einer trockenen Fumarole der Lava vom Ausbruch des Vesuvs vom Mai 1855 absetzte

(1) Sill. Am. J. [2] XXIV, 230; J. pr. Chem. LXXIII, 383. — (2) Jahresber. f. 1849, 780; vgl. auch Jahresber. f. 1853, 852; f. 1856, 884. — (3) Ann. min. [5] XII, 674.

(nahe an der Spalte des Vulkans, welcher die Lava entfloſs; die dieser Fumarole entströmenden weiſsen Dämpfe waren sehr heiſs, frei von Chlorammonium und Fluorverbindungen), fand Ch. Sainte-Claire Deville (1):

NaCl	MnCl *)	NaO, SO_3	KO, SO_3	MgO, SO_3	CaO, SO_3	HO †)
94,3	0,6	0,2	1,0	0,4	2,7	0,8

*) Mit einer Spur Eisen. — †) Hygroscopisches Wasser.

Atacamit.

Nach Monteiro (2) kommt Atacamit in kleinen durchscheinenden Krystallen ∞P . P̊∞ auf Malachit und Quarz in der Serra do Bembe bei Ambriz an der Westküste von Afrika vor.

(Marcylit.)

Dana (3) vermuthet, daſs Shepard's Marcylit (4) nur unreiner Atacamit sei.

Hornsilber. Bromchlorsilber (Embolit). Bromsilber. Jodsilber.

F. Field (5) untersuchte mehrere Silbererze aus dem District von Chañarcillo in der Provinz Atacama (Süd-Amerika) : *A* Chlorsilber von der Republicana Mine (ziemlich selten vorkommend; im frischen Zustand farblos und mit dem Messer zu durchsichtigen Spänen schneidbar, an der Sonne bald dunkel-purpurfarbig werdend), *B* Bromchlorsilber von der Colorade Mine (blaſsgrün, am Licht sich wenig verändernd), *C* eine dunklere Varietät desselben (das dort am reichlichsten, aber selten krystallisirt vorkommende Silbererz) und *D* eine tief-dunkelgrüne, manchmal ins Purpurfarbene übergehende Varietät (kleine, auf kiesels. Kupferoxyd aufsitzende Krystalle), *E* Bromsilber (amberfarbige, am Licht sich wenig verändernde, in kohlens. Kalk eingewachsene groſse Octaëder, härter als die vorhergehenden Mineralien) und *F* Jodsilber von der Delirio's Mine :

	Ag	Cl	Br	J		
A :	75,27 Ag;	24,73 Cl			(Summe = 100,00)	(AgCl)
B :	68,22 „	14,92 „	16,84 Br		(„ = 99,98)	(2 AgCl, AgBr)
C :	66,94 „	13,18 „	19,82 „		(„ = 99,94)	(3 AgCl, 2 AgBr)
D :	61,07 „	5,00 „	33,82 „		(„ = 99,89)	(AgCl, 3 AgBr)
E :	57,43 „	—	42,57 „		(„ = 100,00)	(AgBr)
F :	45,98 „	—	—	54,02 J	(„ = 100,00)	(AgJ)

(1) Bull. géol. [2] XIII, 620. — (2) Phil. Mag. [4] XIII, 470. — (3) Sill. Am. J. [2] XXIV, 122. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1855, 976. — (5) Chem. Soc. Qu. J. X, 289; J. pr. Chem. LXXIII, 408.

Kryolith.

Die Krystallform des Kryoliths aus den optischen Eigenschaften des Minerals zu bestimmen, führte zu keinen übereinstimmenden Resultaten. Kobell (1) hatte aus seinen stauroscopischen Untersuchungen geschlossen, der Kryolith krystallisire quadratisch; Descloizeaux (2) folgert aus seinen Untersuchungen, die Krystallform sei monoklinometrisch oder vielleicht triklinometrisch.

Prosopit.

Es wurde in früheren Jahresberichten (3) besprochen, dafs Scheerer die sonst als Pseudomorphosen von Speckstein nach Schwerspath betrachteten Vorkommnisse von dem Zinnstock bei Altenberg als Pseudomorphosen von Kaolin nach einem neuen, manchmal noch erhaltenen, als Prosopit bezeichneten Mineral beschrieben hat; dafs später Brush und Dana die Substanz von s. g. Prosopitkrystallen als aus Flufsspath und Kaolin bestehend fanden. Scheerer (4) hat diesen Gegenstand einer neuen ausführlichen Untersuchung unterworfen. An den Krystallen, welche er, dem Schwerspath sie vergleichend, als rhombische Combinationen $P \,.\, Pn \,.\, \infty\breve{P}2 \,.\, \breve{P}\infty \,.\, \breve{P}3 \,.\, \infty\breve{P}\infty$ deutet (mit parallelflächiger Hemiëdrie der Pyramiden, wie wenn die Brachydiagonale eine Klinodiagonale wäre, und wo P und Pn einerseits, $\breve{P}3$ andererseits wie entgegengesetzte Hemipyramyden auftreten), findet er jetzt, als Resultate vieler Messungen an unveränderten Prosopitkrystallen und an Pseudomorphosen, im brachydiagonalen Hauptschnitt $P : P = 133^0 57'$, $\breve{P}3 : \breve{P}3 = 120^0 56'$, $\infty\breve{P}2 : \infty\breve{P}2 = 74^0{,}5$ bis 79^0, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 116^0{,}5$. Der reine Prosopit ist farblos, manchmal, wohl in Folge begonnener Zersetzung, weifs und durchscheinend, von unebenem, zum Theil muscheligem Bruch, der Härte 4,5, dem sp. G. 2,890 bis 2,898, läfst im Glaskolben erhitzt Wasser und dann Fluorsilicium entweichen, ist vor dem Löthrohr nur schwer zum beginnen-

(1) J. pr. Chem. LXV, 328 (vgl. Jahresber. f. 1855, 140). — (2) In der S. 652 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1853, 858; f. 1855, 988. — (4) Pogg. Ann. CI, 361.

Prosopit. den Schmelzen zu bringen, wird durch kochende Schwefelsäure vollständig zersetzt. Bezüglich der Analyse theilen wir hier nur das von Scheerer gegebene Endresultat der Versuche mit :

Al_2O_3	CaO	MnO	MgO*)	$SiFl_3$	HO	Summe
42,68	22,98	0,31	0,25	10,71	15,50	92,43;

*) Bei den Specialangaben der Analysen werden auch 0,15 Kali erwähnt.

Das an 100 Fehlende müsse dadurch ergänzt werden, dafs eine gewisse Menge Sauerstoff durch Fluor vertreten wird. Scheerer giebt die Formel :

$$\left.\begin{array}{l} 1\,CaFl,\ SiFl_3 \\ 1\,CaFl,\ Al_2Fl_3 \\ 1\,CaO,\ Al_2O_3 \end{array}\right\} + 3\,(CaO,\ Al_2O_3) + Al_2O_3,\ 3\,HO + 9\,HO.$$

Er beschreibt noch die Veränderungen des Prosopits, zu Kaolin und zu Flufsspath oder zu einem Gemenge beider.

Pseudomorphosen. Ueber Pseudomorphosen im Allgemeinen handelte Scheerer (1).

Kenngott beschrieb Pseudomorphosen von Kupfer nach Arragonit, von Corocoro in Peru (2), und eine Pseudomorphose des Wernerits, von Christiansand in Norwegen (3); Söchting (4) Pseudomorphosen von Kupferlasur nach Weifsbleierz, von Zellerfeld und von einer nicht näher anzugebenden Localität am Rhein; A. Müller (5) eine Pseudomorphose von Brauneisenstein nach Granat, von Framont in den Vogesen.

Ueber Pseudomorphosen von Kupferglanz nach Bleiglanz und von Covellin nach Bleiglanz vgl. S. 656 f., von Gediegen-Silber nach Silberglanz und von Rothgültigerz nach Gediegen-Silber S. 660, von Rutil nach Anatas S. 661, über zersetzte Hornblende S. 664, über Pseudomorphosen nach Prosopit S. 699 f.

(1) Artikel »Afterkrystalle« im Handwörterb. d. Chem., 2. Aufl., I, 339. — (2) Pogg. Ann. C, 467. — (3) Pogg. Ann. CII, 308. — (4) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. IX, 168; Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 16. — (5) Aus d. Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. in Basel 1857, 560 in Jahrb. Min. 1858, 218.

Organoïde. Fichtelit.

Der von Bromeis (1) zuerst beschriebene Fichtelit ist von T. E. Clark (2) untersucht worden. Er kommt bei Redwitz in Bayern in einem Torflager in hier befindlichem Fichtenholz vor, und zwar hauptsächlich zwischen den Jahresringen des Holzes. Durch Auskochen des zerkleinerten Holzes mit Aether, Abdestilliren des Aethers, Lösen des Rückstandes in starkem Alkohol, Zusatz von essigs. Bleioxyd, Befreien des Filtrats von Blei mittelst Schwefelwasserstoff und Erkalten der Flüssigkeit unter 0^0 wurde der Fichtelit in monoklinometrischen Krystallen erhalten, mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty . 0P . + P \infty$ ($\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 83^0$, $0P : \infty P \infty = 127^0$, $0P : + P \infty = 105^0$, $+ P \infty : \infty P \infty = 128^0$); er schmilzt bei 46^0, erstarrt bei 36^0, siedet erst über 320^0; er ergab eine dem Aequivalentverhältnifs C_8H_7 entsprechende Zusammensetzung. Durch wasserfreie Schwefelsäure wird er vollständig zersetzt, durch rauchende Schwefelsäure bei 100^0 unter Entwicklung von schwefliger Säure und tiefrother Färbung gelöst, ohne dafs sich dabei eine gepaarte Schwefelsäure bildet; durch rauchende Salpetersäure wird er in der Wärme unter Bildung einer öligen Substanz und von Oxalsäure zersetzt, und auch bei längerem Stehen mit rauchender Salpetersäure in der Kälte bildet sich eine durch Wasser fällbare röthliche ölartige Substanz. Chlor und Brom wirken auf den geschmolzenen Fichtelit ein, unter Bildung von Substitutionsproducten, die indessen nur als ölartige Substanzen, nicht krystallisirt, erhalten wurden. Aus der Zusammensetzung dieser Substitutionsproducte — $C_{80}H_{69}Br$, $C_{80}H_{68}Br_2$, $C_{80}H_{68}Cl_2$, $C_{80}H_{66}Cl_4$ — schliefst Clark, dafs man für den Fichtelit wohl die Formel $C_{80}H_{70}$ anzunehmen habe.

(1) Ann. Ch. Pharm. XXXVII, 304; Berzelius' Jahresber. XXII, 214. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIII, 236; Sill. Am. J. [2] XXV, 164; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 247.

Chemische Geologie.

Allgemeines. Gesteinsbildung.

Durocher (1) hat einen Versuch einer vergleichenden Gesteinslehre veröffentlicht. Er geht davon aus, alle Eruptiv-Gesteine leiten sich einfach ab von zwei Urgemengen, die unter der festen Erdkruste gesondert existiren (2); das eine (*A*) lasse sich als das saure, das andere (*B*) als das basische Urgemenge bezeichnen, und die Zusammensetzung beider durch folgende Zusammenstellung geben, in welcher auch das sp. Gew. der von ihnen sich ableitenden Felsarten angegeben ist.

		SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	MgO	FeO u. MnO	H, Fl u. CO_2	sp. Gew. a*)	sp. Gew. b**)
A :	Grenzen :	62-78	11-20	3-6	1-6	0,5-2	0,5-2	0,5-4	0,5-3	2,4-2,7	2,35-2,46
	im Mittel :	71,0	16,0	4,5	2,5	1,0	1,0	2,5	1,2	2,65	2,40
B :	Grenzen :	45-58	11-20	0,5-3	1-6	5-12	3-12	7-20	0,5-4	2,8-3,2	2,50-2,84
	im Mittel :	51,5	16,0	1,0	3,0	8,0	6,0	13,0	1,3	2,95	2,72

*) Im natürlichen Zustand. — **) Der künstlich verglasten Gesteine.

Von dem ersteren Urgemenge, welches zunächst unter der festen Erdkruste eine zähflüssige Masse bilde, leiten sich

(1) Compt. rend. XLIV, 325, 459, 776, 859; Ann. min. [5] XI, 217; Jahrb. Min. 1857, 353, 784; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XI, 81. — (2) Vgl. über Bunsen's Gesetz der Mischung eruptiver Gesteine Jahresber. f. 1850, 767 f.; f. 1851, 847 ff.; f. 1852, 953; f. 1853, 864 ff.; f. 1854, 880 f. Durocher's nachträgliche Berücksichtigung der Untersuchungen Bunsen's Ann. min. [5] XI, 676.

Gesteinsbildung.

ab die Granitgesteine, darunter mit inbegriffen die Eurite, Quarz- und Hornsteinporphyre, ferner die Trachyte, Phonolithe, Perlite, Obsidiane, Bimssteine und Laven mit glasigem Feldspath; von dem zweiten, welches specifisch schwerer sich unter dem vorhergehenden befinde und dünnflüssiger sei, die Diorite, Ophite, Euphotide, Hyperite, Melaphyre, Trappgesteine, Basalte und Augitlaven; aus der Grenzzone beider Gemenge seien Zwischenglieder, wie Syenite, magnesiareiche Protogyne, augit- und hornblendereiche Trachyte und verschiedene zwischen den Granit- oder Trachytporphyren und den Hornblende- oder Augitporphyren intermediäre Porphyre hervorgegangen. Durocher erörtert ferner die Aenderungen, welche in der Zusammensetzung der beiden die Eruptivgesteine liefernden Urgemenge vorgegangen sind; er sucht die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung und in dem mineralogischen Character dieser Gesteine specieller zu erklären, betrachtet dann noch mit der Eruption solcher Gesteine in näherem Zusammenhang stehende Thatsachen und versucht eine Classification dieser Gesteine auf natürlicher Grundlage.

Metamorphismus.

Von Untersuchungen, welche den Metamorphismus von Gesteinen betreffen, sind vorerst anzuführen die umfassenden Forschungen und Zusammenstellungen von Delesse (1) über die durch Eruptivgesteine (namentlich durch Laven, Trappgesteine, Granitgesteine) ausgeübten Metamorphismus-Erscheinungen. Es würde ein weiteres Eingehen in die descriptive Geologie nöthig sein und die diesem Bericht gesteckten Grenzen überschreiten, wollten wir es versuchen, aus diesen Publicationen einen Auszug zu geben, und wir müssen für sie, wie für die folgenden,

(1) Ann. min. [5] XII, 89, 417, 705; Anzeige der Untersuchungen Compt. rend. XLV, 958, 1084, XLVI, 638 (die Resultate bezüglich des durch Granitgestein in Kalkstein der Schweizer Alpen hervorgebrachten Metamorphismus auch Arch. ph. nat. [nouv. pér.] I, 344).

auf die Abhandlungen verweisen. — Einige darauf, welchen Antheil kiesels. Alkalien an dem Metamorphismus von Gesteinen haben können, bezügliche Versuche beschrieb T. S. Hunt (1); zu derselben Frage und der Gesteinsbildung auf nassem Wege überhaupt in Beziehung stehende Mittheilungen machte Kuhlmann (2). Daubrée (3) hat in einer Abhandlung über den Metamorphismus erörtert, welchen Antheil die Wirkungen auf nassem Wege überhaupt daran haben können; wir haben von den Versuchen, welche seinen Betrachtungen als Stützpunkte dienen, die wichtigsten schon S. 164 f. und 492 besprochen.

Gesteinszersetzung. Gangbildung. Fournet (4) machte Mittheilungen über die Gänge in der Sierra de Carthagena, die sich hier zeigenden oberflächlichen Zersetzungen und die Bildung des Alunits. Hierher Gehöriges enthalten A. E. Reufs' (5) Fragmente zur Entwicklungsgeschichte der Mineralien (die Zinkerze von Merklin in Böhmen und die Mineralien der Erzgänge von Przibram werden hier besprochen); Hausmann's (6) Untersuchungen über das Vorkommen von Quellengebilden in Begleitung des Basalts der Werra- und Fuldagegenden;

(1) Chem. Gaz. 1857, 294; Phil. Mag. [4] XV, 68; Sill. Am. J. [2] XXV, 287. — (2) Compt. rend. XLV, 738, 787. — (3) Ann. min. [5] XII, 289; Bull. géol. [2] XV, 93; im Ausz. Compt. rend. XLV, 792; Instit. 1857, 379. Wir erwähnen hier noch Daubrée's Untersuchungen (Compt. rend. XLIV, 823; Jahrb. Min. 1858, 106) über die Bildung der Gerölle mit Eindrücken, wonach an sich berührenden Kalksteinstücken ein Anfressen an den Berührungsflächen, und bei Berührung von Stücken ungleicher Kalksteinarten eine vorzugsweise Aushöhlung der einen und Eindringen der anderen stattfindet, wenn eine ätzende Flüssigkeit stetig langsam zutritt und sich durch Capillarität zwischen den Berührungsflächen ausbreitet. Seine Untersuchungen über die Streifung an Gesteinen, wie an erratischen Blöcken, und über die bei mechanischen Actionen bewirkten chemischen Zersetzungen vgl. Compt. rend. XLIV, 997; Instit. 1857, 168; Arch. ph. nat. XXXV, 299; ausführlich Ann. min. [5] XII, 535. — (4) Compt. rend. XLIV, 1283, 1297. — (5) Wien. Acad. Ber. XXII, 129. — (6) Nachrichten v. d. Univ. u. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1857, Nr. 21, 277; Instit. 1858, 240.

de Vaux' (1) Mittheilungen über die Bildung von Eisenglanz, Brauneisenstein und Schwefelkies.

Gestein-Analysen.

Viele Analysen von Gesteinen hat Delesse in seiner S. 703 erwähnten Abhandlung über den Metamorphismus mitgetheilt.

Melaphyr.

In einer Monographie des Melaphyrs hat Richthofen (2) auch die Zusammensetzung desselben, nach früheren und nach eigenen Analysen, besprochen; die Resultate der letzteren sind bereits im vorhergehenden Jahresbericht, S. 898 ff. angeführt. Söchting (3) hat hieran Bemerkungen über Melaphyr und einige augitische und labradorische Gesteine geknüpft, welche namentlich die Zusammensetzung des ersteren Gesteins betreffen; wir müssen auf die Abhandlung verweisen.

Minette.

Delesse (4) hat das als Minette bezeichnete Eruptivgestein untersucht, welches in den Vogesen namentlich in Granit und Syenit in wenig mächtigen Gängen auftritt. Es besteht aus braunschwarzem bis grünlichem Glimmer (dem characteristischsten Bestandtheil; vgl. S. 670) und Orthoklas (meistens wenig hervortretenden kleinen Blättchen, selten deutlicheren Krystallen), die in eine feldspathige Grundmasse (vgl. S. 668) eingewachsen sind; meistens ist es feinkörnig, manchmal bei deutlicher ausgebildeten Feldspathkrystallen porphyrartig, manchmal sind in der Grundmasse kugelige Absonderungen (vgl. S. 668) ausgeschieden. In der Grundmasse findet sich häufig auch graulich-grüne oder dunkelgrüne, meistens schon stark zersetzte Hornblende (vgl. S. 664); außerdem kommen in dem Gestein Quarz (sehr

(1) Instit. 1857, 92. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. VIII, 589. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 427; Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XI, 157. — (4) Ann. min. [5] X, 517; im Ausz. Compt. rend. XLIV, 766; Instit. 1857, 185; Chem. Centr. 1857, 472.

sparsam), triklinometrischer Feldspath, Chlorit, Kalkspath u. a. vor, manchmal auch Krokydolith (vgl. S. 664). Das Gestein vom Ballon d'Alsace ergab im Ganzen:

SiO_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO*)	HO	CO_2	Summe
56,96	12,95	0,65	7,58	4,63	6,62	4,35	2,22	1,44	1,94	99,34.

*) Mit etwas Lithion. Auch eine Spur Kupfer ist in diesem Gestein enthalten.

Pechsteinporphyr.

S. Haughton (1) fand bei der Analyse eines Pechsteinporphyrs von Lough Eske (Grafschaft Donegal in Irland), welcher in Mandelsteinporphyr übergeht, dessen Höhlungen mit einem für Stilbit gehaltenen Mineral ausgefüllt sind:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
64,04	10,40	9,36	4,24	3,63	2,91	5,13	99,71.

Von der Annahme ausgehend, das Gestein bestehe aus Quarz, Feldspath und Stilbit, berechnet Haughton, es enthalte 7,33 pC. Quarz, 62,55 Feldspath, 29,83 Stilbit.

Hornstein.

Haughton (2) untersuchte ferner aus Quarz und Feldspath bestehende Gesteine aus dem südlichen Irland, blafs-bläuliche oder grünlich-graue, mit weifser Färbung verwitternde, muscheligen Bruch zeigende Gesteine: *A* aus dem Ovoca-Thale, Grafschaft Wicklow, *B* von Knockmahon, Grafschaft Waterford, *C* von Benaunmore, Grafschaft Kerry.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	81,36	7,86	3,32	0,99	0,45	3,09	2,63	—	99,70
B	77,20	6,54	5,82	1,81*)	0,60	3,69	3,03	1,12	99,81
C	71,52	12,24	3,16	0,84	0,39	5,65	3,36	1,20†)	98,36

*) Als kohlens. Kalk. — †) Glühverlust.

Nach Haughton's Berechnung besteht

A aus 45,54 pC. Quarz, 54,16 pC. Orthoklas;
B „ 40,81 „ „ 57,19 „ „ 1,81 kohlens. Kalk.
C „ 20,51 „ „ 77,85 „ „

Lava.

Ch. Sainte-Claire Deville (3) untersuchte Laven vom Ausbruch des Vesuvs im Mai 1855. Er fand *A* in einer grauen, krystallinischen, magnetischen, *B* in einer schwarzen, mehr glasigen, nicht magnetischen Varietät:

(1) Phil. Mag. [4] XIII, 116. — (2) Phil. Mag. [4] XIV, 47; Chem. Centr. 1857, 632. — (3) Bull. géol. [2] XIII, 612.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	Glühverl.	Summe
A	47,5	20,0	9,8	0,2	1,9	8,6	8,9	0,5	0,6	98,0
B	50,7	23,7	10,6	0,3	2,6	4,7	5,4	0,2	—	98,2,

aufserdem, wie schon früher (1) mitgetheilt, etwas Phosphorsäure (in der einen Varietät 1,4, in der anderen 2,2 pC. phosphors. Kalk) und geringe Mengen Chlor, theilweise in löslicher Verbindung.

Basaltische Laven.

Schiel (2) untersuchte einige nordamerikanische Gesteine, *A* u. *B* zwei jener basaltischen Laven, aus denen die Felsmassen der Sierra nevada zwischen dem 38. u. 41. Breitegrad hauptsächlich bestehen, *C* ein aus Quarz, weifsem und schwarzem Glimmer bestehendes Gestein (Schiel schlägt für es wegen des perlmutterglänzenden Ansehens die Benennung *Nacritid* vor), welches das Thal von Puncha Creek, einem westlich von Pikes Peak in den Arkansas fliefsenden Bergstrom, bildet.

	SiO_3	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	CaO	MgO	KO u. NaO
A	50,93	29,35	10,33	5,97	3,42
B	57,65	27,56	6,58	5,30	2,91
C	73,07	24,28*)	0,33	0,37	1,52

*) Nebst Spur Mangan.

Schiel hebt hervor, dafs die Zusammensetzung von *A* und *B* Bunsen's Gesetz für die Mischung eruptiver Gesteine entspricht, die von *C* aber nicht, und er giebt Andeutungen über die Ursache dieser Abweichung.

Basalt.

Im Basalt von der Nordwestseite des grofsen Rautenberges in Mähren (das Gestein ist dunkel-grünlichgrau, von 3,027 sp. G.) fand Tschermak (3):

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO u. NaO	Glühverl.
46,94	12,68	15,90	12,37	9,55	1,34*)	1,27.

*) Aus der Differenz.

Serpentin.

C. Schmidt (4) hat, im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die Borsäurefumarolen vom Monte Cerboli in Toscana (5), die von den Suffioni durchsetzten

(1) Jahresber. f. 1856, 904. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIII, 119; Chem. Centr. 1857, 953. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1857, 760. — (4) Ann. Ch. Pharm. CII, 90; J. pr. Chem. LXXI, 443. — (5) Jahresber. f. 1856, 905.

Serpentin.

Kalklager und die die Kalklager durchbrechenden Serpentine von dieser Localität untersucht. Es wurden analysirt: *A* ein etwas verwittertes Handstück von einem Serpentindurchbruch etwa 1 Kilometer von Monte Cerboli, bestehend aus dunkelpistaziengrünen Krystallen zwischen leicht zu feinem Pulver zerdrückbarer, etwas heller grüner Verwitterungsmasse; das ganze Gestein *a*, von 2,557 sp. G., enthält, wie durch Zerdrücken und Absieben des Verwitterten bestimmt wurde, 55,8 pC. vorwaltend unverwitterte Krystallfragmente *b* und 44,2 verwittertes feines Pulver *c*. Ferner *B* ein anscheinend unverwittertes dunkelolivengrünes, Krystalle von pistaziengrünem Pikrolith enthaltendes Handstück, von 2,587 sp. G., von einem zweiten Serpentindurchbruch etwa 2 Kilometer von Monte Cerboli nach Pomarance zu. Es wurden gefunden, abgesehen von in beiden Serpentinen enthaltenen Spuren von Borsäure, Phosphorsäure und Chlor :

	SiO_3	CO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CuO	MgO	CaO	NaO	KO	HO *)		Summe
A a	35,67	1,01	2,57	0,47	5,68	4,39	0,20	0,18	30,95	2,77	0,25	0,19	13,13	2,66	100,12
A b	37,10	0,58	2,81	0,44	5,25	4,62	0,21	0,16	30,97	2,56	0,25	0,19	12,84	2,51	100,49
A c	33,86	1,57	2,26	0,49	6,22	4,09	0,19	0,21	30,93	3,02	0,26	0,18	13,50	2,85	99,63
B	37,94	—	0,96	0,33	4,75	3,99	0,23	0,21	36,69	0,80	0,14	0,09	13,44	1,06	99,91

*) Die ersten Zahlen unter HO bedeuten bei 110° gebundenes, die zweiten bei 110° entweichendes Wasser.

Kalkstein.

Von Kalksteinen wurden untersucht : *A* ein hellgrauer, dichter, sehr feinkörniger, von weifsen Kalkspathadern durchsetzter Kalk (sp. G. 2,625) unmittelbar neben den Suffioni von Monte Cerboli (weiter vom Serpentindurchbruch), *B* ein etwas dunkler grauer Kalk (sp. G. 2,668) aus dem Steinbruch 500 Schritte oberhalb Monte Cerboli (dem Serpentindurchbruch näher). In den lufttrockenen Kalken wurden gefunden :

	Carbonate		Silicate								
	CaO,CO_2	MgO,CO_2	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	NaO	KO	HO *)
A	69,20	0,18	26,06	0,95	0,71	0,35	0,08	1,45	0,11	0,36	0,55
B	66,57	1,22	24,44	2,17	2,05	0,86	0,35	1,15	0,19	0,21	0,79

*) Mit Spuren organischer Substanz. Aufserdem sind in beiden Kalken Spuren von Chlor, Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure enthalten.

Kalkstein.

Gesteine aus dem conglomeratischen Zechstein bei Gera (1) und von dem Zechsteinriff bei Köstritz in Reufs (2) untersuchte Liebe. — Kalksteine und Dolomite von verschiedenen Localitäten des venetianischen Königreichs analysirte C. v. Hauer (3), Tschermak (4) Kalkstein aus Mähren, Jüngst (5) Kalksteine vom Kupferberge bei Ellrich im Harz. Der Kalkmergel von Losenstein wurde von Vielguth (6) analysirt, hydraulischer Mergel aus der Gegend von Eperies in Ungarn von C. v. Hauer (7), Kalkmergel von Strazowitz in Mähren von R. v. Reichenbach (8).

Mehrere Kalksteine des Dép. de Saône-et-Loire wurden von Mène (9) analysirt, der Dolomit von Guisse-Lamothe im Dep. der Oise von Terreil (10).

D. Forbes (11) untersuchte mehrere silurische und cambrische Kalksteine :

A von dem an Versteinerungen reichen Wenlock-Kalkstein von Dudley ein krystallinisches, keine Versteinerung einschliefsendes Stück; *B* Bala-Kalkstein von Ysputti Evan, Nord-Wales, versteinerungsfrei, eigentlich mit Kalkstein-Ausscheidungen durchzogener Schiefer; *C* Bala-Kalkstein von Rhiwlas, Wales, Versteinerungen führend, ein erhärteter Mergel; *D* dunkel-bläulichgrauer an Versteinerungen reicher Kalkstein von Dinover Park bei Llandeilo; *E* Kalkstein, in dünner Schichte im Thonschiefer bei Church Stretton, Longmynd vorkommend; *F* dichter graulicher metamorphischer, keine Versteinerungen führender, Glimmerblättchen einschliefsender Kalkstein von Craigmuir bei Inverary; *G* weifser, in Adern und unregelmäfsigen Massen im Hornblendeschiefer bei Krageröe vorkommender Kalkstein.

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 407. — (2) Daselbst 420. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1856, Nr. 4, 810. — (4) Daselbst 1857, Nr. 3, 616. — (5) Aus d. berg- u. hüttenm. Zeit. 1857, Nr. 24 in Dingl. pol. J. CXLVI, 234. — (6) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 116; Chem. Centr. 1857, 16. — (7) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1856, 4. Hft., 808. — (8) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1857, 4. Hft., 757. — (9) Compt. rend. XLIV, 685; Chem. Centr. 1857, 451. — (10) Compt. rend. XLV, 695. — (11) Phil. Mag. [4] XIII, 365; J. pr. Chem. LXXII, 187; Chem. Centr. 1857, 632.

Kalkstein.

	Ober-Silurisch	Unter-Silurisch			Cambrisch		
	A	B	C	D	E	F	G
Spec. Gew. . . .	2,70	?	2,78	2,70	2,88	2,72	2,69
CaO, CO_2	90,09	39,54	19,51	79,97	68,10	73,34	89,24
MgO, CO_2	1,26	1,85	1,04	0,52	0,80	0,28	0,19
MnO, CO_2	—	—	—	—	—	—	0,19
Al_2O_3 u. Fe_2O_3 . .	2,30	4,68	1,21	0,82	8,51	1,16	0,07
PO_5	0,46	0,16	0,14	0,56	0,55	0,44	0,21
Unlösliches . . .	5,13	52,27	73,13	17,85	26,98	24,08	8,29
Organ. Subst. . .	0,76 (Organ. Subst., Wasser, Verlust zusammen)	0,78	3,50	0,56	0,33	0,21	0,77
Wasser		0,53	1,47 (Wasser u. Verlust zusammen)	—	—	0,54 (Wasser u. Verlust zusammen)	0,22
Verlust		0,24					0,82
	100,00	100,00	100,00	100,28	100,27	100,00	100,00

Unter den Bemerkungen, welche Forbes an die Resultate dieser Analysen knüpft, heben wir hervor, dafs er den Phosphorsäuregehalt als von Organismen stammend betrachtet und darin eine Stütze der Ansicht sieht, aller geschichtete Kalkstein (mit Ausnahme des als Travertin, Kalksinter und in ähnlicher Weise aus Wasser, das kohlens. Kalk gelöst enthält, abgesetzten) sei das Resultat der Entwicklung organischen Lebens; ferner, dafs er den Magnesiagehalt als erst nachträglich, wahrscheinlich durch Infiltration, in den Kalkstein gekommen betrachtet, und der Ansicht ist, Kalkstein jeden Alters könne magnesiahaltig sein und der Magnesiagehalt als ein Anhaltspunkt zur Bestimmung des Alters eines Kalksteins nicht dienen.

Ueber die Zusammensetzung von Kalksteinen von verschiedenen Localitäten Algeriens machten Marigny (1) und Ville (2) Mittheilungen.

Ein eigenthümliches Vorkommen von kohlens. Kalk auf Sandhügeln in den Steppen Mittelasiens beschrieb Kireewsky (3). Nördlich von Aralsk finden sich auf der

(1) Ann. min. [5] XI, 661. — (2) Ann. min. [5] XII, 680. — (3) Aus d. Bull. Soc. Natural. de Moscou 1856, Nr. 11, 454 in Jahrb. Min. 1858, 212.

Höhe von Hügeln quarzigen Sandes Kalkstücke, manchmal sich senkrecht in den Sand erstreckend. Kireewsky erklärt ihre Bildung durch die Ausscheidung von in Wasser gelöstem kohlens. Kalk an Pflanzentheilen, und Auerbach bemerkt dazu, dafs bei der Behandlung solcher Kalkstücke mit sehr verdünnter Salzsäure ein Kern zurückbleibt, welcher Gestalt und Structur von Wurzeln erkennen läfst. Bogdanoff fand *A* in der braunen Aufsenschichte, *B* in dem weifsen inneren Theil eines solchen Kalkstückes :

Kalkstein.

	Organ. Subst.	Unlösl.	CaO, CO_2	MgO, CO_2	SiO_3, Al_2O_3 u. Fe_2O_3	kohlens. Alk.
A	8,418	43,846	42,445	2,983	1,625	0,733
B	12,853	26,683	57,855	1,450	0,926	?

Der Kalkstein von Muso in Neu-Granada, in welchem die berühmten Smaragdgruben sich befinden, wurde von Lewy (1) untersucht. Er ist schwarz, mit weifsen Adern durchzogen, führt Versteinerungen (Ammoniten), hält Thon in sehr veränderlicher Menge, und aufser den Smaragden auch Schwefelkies eingesprengt. Ein Stück desselben gab bei der Analyse :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	MnO, CO_2	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	BeO *)	X †)	Alkali	Summe
47,8	16,7	0,5	24,4	5,5	2,6	0,5	0,6	2,6	101,2.

*) In Form sehr kleiner Smaragde darin enthalten. — †) Schwefelkies.

J. W. Mallet (2) fand in zart-blafsrothem Marmor aus Talladaga-County (Alabama, Nord-Amerika) :

35,67 CaO, CO_2; 2,51 MgO, CO_2; 0,39 Al_2O_3 *); 61,15 Unlösl. (Summe 99,72)

*) Mit einer Spur Eisenoxyd.

und in dem Unlöslichen (von 2,626 sp. G.) :

SiO_3	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO u. MnO	HO	Summe
63,67	30,24	2,05	0,39	Spur	3,34	99,69

wonach er letzteres als ein steatitartiges Mineral betrachtet. — Er hat noch mehrere Kalksteine aus dem Staate Alabama untersucht.

Schalstein.

Eglinger (3) hat, im Anschlufs an Dollfus u. Neubauer's (4) Untersuchungen über die Schalsteine

(1) In der S. 665 angef. Abhandl. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIII, 131. — (3) Aus d. Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogth. Nassau, Hft. XI in J. pr. Chem. LXXI, 380. — (4) Jahresber. f. 1855, 1004.

Nassau's, einen Schalstein von Vilmar in Nassau analysirt. Das Gestein, von 2,818 sp. G., enthielt 11,539 pC. durch Essigsäure Zersetzbares und darin sich Lösendes (*A*), 17,505 dann durch Salzsäure zersetzt und gelöst Werdendes (*B*) und 70,227 durch Salzsäure nicht Zersetzbares (*C*). Es war die Zusammensetzung von

A : 93,73 CaO, CO_2; 3,10 MgO, CO_2; 1,76 FeO, CO_2; 1,41 MnO, CO_2

	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	PO_5	Mn_3O_4
B :	10,47	30,48	37,22	4,10	5,28	3,10	—	—	3,87	5,27	0,20
C :	24,82	4,28	53,89	—	—	0,80	8,48	3,97	3,76	—	—

Gyps. Gypsgesteine von verschiedenen Localitäten des Harzes untersuchte Jüngst (1); über solche von verschiedenen Localitäten Algeriens machte Ville (2) Mittheilungen.

Grünsand. In Grünsand-Körnern, *A* und *B* von Coal Bluff am Alabamaflufs, *C* von Gainsville in Alabama (Nord-Amerika) fand J. W. Mallet (3) :

	Sp. G.	SiO_3*)	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	HO	Summe
A	?	57,56	6,56	20,13	1,04	1,70	4,88	8,17	100,04
B	2,297	58,91 (11,85)	5,48	19,24	0,71	0,87	4,58	8,17	99,42**)
C	2,349	58,74 (23,89)	4,71	21,06†)	0,92	1,48	3,26	9,79	99,96

*) Die eingeklammerten Zahlen geben die Menge der in kohlens. Natron unlöslichen Kieselsäure. — **) inclus. 1,46 Schwefelkies. — †) Mit Spuren Eisenoxyd.

Thon. Ueber die devonischen Dolomit-Thone der Umgegend von Dorpat (4), die devonischen Thone im Süden des Embachthales (5) und die grauen untersilurischen Thone der Nordküste Esthlands (6) hat C. Schmidt Untersuchungen ausgeführt; über die Zusammensetzung der Thongesteine von verschiedenen Localitäten Algeriens hat Ville (7) Mittheilungen gemacht. Ueber Thone vgl. auch S. 674.

---

(1) Aus d. berg- und hüttenm. Zeit. 1857, Nr. 24 in Dingl. pol. J. CXLVI, 284. — (2) Ann. min. [5] XII, 677. — (3) Sill. Am. J. [2] XXIII, 182. — (4) Archiv f. Naturkunde Lief-, Esth- u. Kurlands I, 483; Jahrb. Miff. 1857, 825. — (5) Archiv f. Naturk. Lief-, Esth- u. Kurlands I, 501. — (6) Daselbst, 507. — (7) Ann. min. [5] XII, 683.

Emanationen.

Ch. Sainte-Claire Deville hat die angekündigte (1) ausführlichere Untersuchung über die vulcanischen Emanationen des südlichen Italiens, welche er gemeinsam mit F. Leblanc ausgeführt hat, jetzt veröffentlicht (2). Bezüglich der Einzelnheiten über die Aufsammlung der Gase und die (meistens später zu Paris vorgenommene) Analyse derselben auf die Abhandlung verweisend, theilen wir hier die Schlufsfolgerungen, welche Deville und Leblanc ziehen, und die Analysen mit.

Deville und Leblanc erinnern zunächst (3), dafs in den wasserfreien und nicht sauren Fumarolen der Vesuvlava ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff in denselben oder nahezu denselben Verhältnissen, wie in der normalen atmosphärischen Luft, entweicht, während die Wasserdampf nebst Chlorwasserstoff und schwefliger Säure enthaltenden Fumarolen einen im Verhältnifs zum Stickstoff geringeren Sauerstoffgehalt ergaben. Für Fumarolen der letzteren Art, welche nicht aus Lava, sondern aus einem vulcanischen Krater oder einer Spalte sich entwickeln, findet dasselbe statt; so ergaben z. B. die Gase (abgesehen von dem Chlorwasserstoff, alle Analysen sind in Volumprocenten ausgedrückt) :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 905. — (2) Ann. ch. phys. [3] LII, 5; im Ausz. Compt. rend. XLIV, 769; XLV, 398. Dumas' Bericht Compt. rend. XLV, 1029; Instit. 1857, 439. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 904. Das aus Spalten glühender Vesuvlava entweichende wasserfreie Gas ergab, nach der Analyse der Gasproben von drei verschiedenen Localitäten :

	1	2	3	
SO_2	0,64	—	0,03	0,07
O	20,00	20,70	20,50	20,77
N	78,36	79,30	79,47	79,16
	100,00	100,00	100,00	100,00
O *)	20,33	20,70	20,50	20,78

*) relativer Sauerstoffgehalt, O + N = 100.

Emanationen.

	vom Vesuv					
	1)	2)	3)	4)	5)	6)
CO_2	—	—	—	—	—	—
SO_2	2,6	2,4	1,7	0,3	1,0	0,7
O	18,7	19,7	20,8	17,6	19,1	19,5
N	78,7	77,9	78,0	82,1	79,9	79,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
O)*	19,3	20,2	20,6	17,6	19,3	19,6

*) Relativer Sauerstoffgehalt, O + N = 100.

1) Vom östlichen Rand der grofsen Vertiefung von 1850; 2) vom nordwestlichen Abhang der kleinen Vertiefung von 1850; 3), 4), 5) vom nordöstlichen Rand der grofsen Vertiefung von 1850; 6) vom Grunde des Schlundes von 1854 (an Ort und Stelle ausgeführte Analysen ergaben 2,1 bis 2,6 pC. durch Kali absorbirbare Gase); die Gase dieser, an Wasserdampf sehr reichen Fumarolen wurden im Juni 1856 gesammelt.

	von Vulcano					
	1)	2)	3)	4)	5)	6)
CO_2	—	—	—	—	—	—
SO_2	39,1	1,7	27,5	21,3	84,2	69,6
O	10,1	11,9	14,0	15,1	15,8 (O + N)	5,5
N	50,8	86,4	58,5	63,6		24,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
O)*	16,6	12,1	19,4	19,1	?	18,8

*) Relativer Sauerstoffgehalt, O + N = 100.

1) bis 4) Gas aus flammenden Fumarolen vom Boden des Kraters, 1) u. 2) wo sich Borsäure absetzte, 3) u. 4) wo die Ränder der Mündung frei von Borsäure waren. 5) u. 6) Gas aus nicht flammenden Fumarolen von der nördlichen Seite des Kegels (die Zusammensetzung dieser Fumarolen-Gase ist sehr wechselnd; an Ort und Stelle ausgeführte Analysen gaben in dem Gas 62,3 bis 89,2 pC. schweflige Säure und in dem sauerstoff- und stickstoffhaltigen Antheil des Gases 17,0 bis 18,2 pC. Sauerstoff). — Bornemann (Instit. 1857, 40) giebt an, die Fumarolendämpfe von Vulcano enthalten auch freies Jod.

Das Gas, welches den Rändern des oberen Kraters am *Aetna* entströmte, enthielt, an Ort und Stelle analysirt, 96 pC. in Wasser Lösliches (das in Natronlauge Verdichtete enthielt auf 5,8 Th. schweflige Säure 94,2 Th. Chlorwasserstoff); das später in Paris untersuchte Gas enthielt nur 0,4 pC. schweflige Säure, 20,5 Sauerstoff, 79,1 Stickstoff.

Bezüglich der Schwefelwasserstoff und Kohlensäure enthaltenden Fumarolengase fanden Deville und Leblanc, dafs sie, wieviel Schwefelwasserstoff sie auch ursprünglich enthalten mochten, nach längerem Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasröhren keine Spur dieses Gases mehr zu erkennen gaben, ihrer Ansicht nach durch allmälige Einwirkung desselben auf den vorhandenen feuchten Sauerstoff

(mehrmals zeigte das länger aufbewahrte Gas einen Gehalt an schwefliger Säure). Wir übergehen defshalb die bezüglich der Gase aus den Solfataren von Puzzuoli (1) und vom See von Agnano mitgetheilten, erst später ausgeführten Analysen, und bemerken nur, dafs das derselben Mündung entströmende Gas sehr wechselnden Gehalt an Kohlensäure zeigte (2) und freier Wasserstoff in diesen Gasen nicht gefunden wurde.

In Eine Reihe, als kohlenstoffreiche Gase, stellen Deville und Leblanc die Kohlenwasserstoff und Kohlensäure enthaltenden Fumarolengase zusammen; wir geben hier folgende Analysen :

(1) Gase aus verschiedenen Fumarolenmündungen der kleinen Solfatara ergaben bei vorläufigen, an Ort und Stelle ausgeführten Analysen :

	1	2			3	
SH	1,8	1,8	2,7	0,8	16,5	56,3
CO_2	7,5	2,5	16,5	4,3	32,4	
N u. O.	90,7	95,7	80,8	94,9	51,1	43,7

Das aus dem Wasser der als *acqua bollente* bezeichneten Localität auf Vulcano entweichende Gas ergab bei vorläufigen Analysen an Ort und Stelle :

	am 7. Juli		am 9. Juli 1856
SH	82,8	83,1	89,6
CO_2	9,8	6,4	2,5
O	0,6	0,7	7,9
N	6,8	9,8	

(2) Guiscardi (Bull. géol. [2] XIV, 633) fand auch den Gehalt an Schwefelwasserstoff rasch wechselnd. In dem Gas aus einer Mündung in der Solfatara fand er einmal 4,1 pC. SH, 1,9 CO_2, 18,0 O, 76,0 N; in einer bald darauf genommenen Probe kein SH, 1,6 CO_2, 19,1 O, 79,3 N. Das aus dem See von Agnano aufsteigende Gas fand er an einem Ort aus 91,7 pC. CO_2 und 8,3 O u. N, an einem anderen Ort aus 97,6 pC. CO_2 und 2,4 O u. N bestehend. Er theilt auch noch mehrere Analysen der Gase mit, die sich in den *Stufe di Agnano* entwickeln. In dem Gas, welches sich in der *Grotta del Sulfo* im Hafen von Miseno entwickelt, fand er einmal 88,8 pC. SH, 9,0 CO_2, 2,2 O u. N, ein andermal 85,7 pC. SH, 9,6 CO_2, 4,7 O u. N.

Emanationen.

	von Sicilien							
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)
CO_2	4,2	1,2	67,0	90,7	93,2	94,7	0,7	0,8
O	—	1,7	0,5	1,0	1,0	1,1	5,2	12,3
N	12,2	6,7	32,5	3,3	5,8	3,5	20,4	46,4
C_2H_4	83,6	90,4		5,0	—	0,7	73,7	41,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

1) Gas des Schwefelwassers von Santa-Venerina bei Aci-Reale (nach längerem Aufbewahren untersucht; Versuche an der Quelle gaben 0,2 pC. SH, 3,1 CO_2, 1,2 O, 95,5 Kohlenwasserstoff- und Stickgas). 2) Gas vom Macaluba bei Girgenti. 3) Aus schlammigem, stark salzigem Wasser im Val-Corrente oder Thal von San-Biaggio bei Paterno sich entwickelndes Gas. 4) Bei Paterno aus kleinen, mit salzigem Wasser gefüllten Oeffnungen sich entwickelndes Gas. 5) Aus der acqua rossa bei Paterno sich entwickelndes Gas. 6) Aus dem See von Palici oder Lago di naftia sich entwickelndes Gas. 7) An dem Macaluba de Xirbi, 8) an dem Macaluba de Terrapilata bei Caltanisetta sich entwickelndes Gas.

	Vom See v. Agnano und von Vulcano					
	1)		2)	3)	4)	5)
CO_2	67,1	73,6	81,1	86,0	83,0	86,0
O	6,5	5,3	3,8	—	—	—
N	26,4	21,1	15,1	13,6	17,0	14,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

1) Gas der s. g. Hunds-Grotte, 2) Gas der s. g. Ammoniak-Grotte am See von Agnano. — 3), 4) u. 5) Gase die in weiterer Entfernung vom Krater von Vulcano, als die Schwefelwasserstoff und schweflige Säure enthaltenden Emanationen (nahe bei den Alaun- und Borsäurefabriken) sich entwickeln (an Ort und Stelle ausgeführte Analysen).

Deville und Leblanc heben hervor, dafs auch in den keinen Kohlenwasserstoff enthaltenden, an Kohlensäure reichen Emanationen der Sauerstoffgehalt im Verhältnifs zum Stickstoffgehalt kleiner ist, als in normaler atmosphärischer Luft. — Im Allgemeinen betrachten sie einen thätigen Vulcan als ein Centrum, nach welchem gasförmige Verbrennungsproducte wie nach einem Schornstein hinströmen; in weiterer Entfernung vom Centrum finde weniger energische Verbrennung statt; wie zu derselben Zeit in verschiedener Entfernung vom Krater, so können auch zu verschiedenen Zeiten nach dem Beginn eines Ausbruchs an demselben Ort die Emanationen verschiedene Zusammensetzung haben.

Eine andere Abhandlung (1) Ch. Sainte-Claire-Deville's über die Natur und Vertheilung der Fuma-

(1) Bull. géol. [2] XIII, 606.

Emanationen.

rolen, die in Folge des Vesuv-Ausbruchs vom Mai 1855 entstanden, enthält weniger auf die chemische Zusammensetzung der Emanationen Bezügliches, was hier hervorzuheben und in kürzerem Auszuge mittheilbar wäre. Auch bezüglich einer umfassenden Abhandlung Deville's über die vulkanischen Emanationen im Allgemeinen, von welcher uns nur eine von ihm gegebene ausführliche Besprechung des Inhalts (1) vorliegt, müssen wir auf diese verweisen. — Einige Beobachtungen über die Temperaturen der in der Lava von dem Vesuv-Ausbruch vom Mai 1855 gebildeten Fumarolen theilte Palmieri (2) mit.

Ueber Chlornatrium als Fumarolenproduct vgl. S. 697 f.

Deville hat angegeben (3), dafs er als die bedeutendste Höhe, bis zu welcher Salmiak-Fumarolen sich auf der Vesuvlava von dem Ausbruch vom Mai 1855 zeigten, 630 Meter (4) gefunden; als die Höhe, bis zu welcher dieselben reichlicher vorkommen, 400 Meter. Für die Bildung des Salmiaks nimmt Deville (5) an, sie erkläre sich aus Melsens' Versuchen, wo durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Wasser, atmosphärischer Luft und Salzsäure auf einen porösen Körper bei erhöhter Temperatur Salmiak gebildet worden; die Lava biete Alles, diese Reaction einzuleiten, die übrigens wohl nur unter einem gewissen Drucke und defshalb nicht über eine gewisse Höhe hinaus vor sich gehe. Für Bunsen's Ansicht (6), wonach das Ammoniak für die Bildung des Salmiaks in Lava-Fumarolen im Allgemeinen von der Einwirkung der Hitze der Lava auf stickstoffhaltige organische Substanzen des überflossenen Bodens herstammt, führt Ranieri (7) an, dafs

(1) Bull. géol. [2] XIV, 254. — (2) Cimento V, 241. — (3) Bull. géol. [2] XIII, 632, 638. — (4) Scacchi (Ann. min. [4] XVII, 351) hatte früher 400 Meter als die Höhengrenze für das Vorkommen solcher Fumarolen überhaupt angegeben. — (5) Bull. géol. [2] XIV, 263. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1253 f. — (7) Ann. Ch. Pharm. CIV, 338; J. pr. Chem. LXXIII, 316.

Emanationen.

auf dem Lavastrom vom Ausbruch des Vesuvs von 1850 sich reichliche Salmiak-Fumarolen zeigten, so weit dieser bebautes Land überlagert hatte, wenige Fumarolen mit nur spärlichen Spuren von Salmiak hingegen da, wo dieser nämliche Lavastrom ältere Lava (von 1834) überlagerte. — Lewy (1) fand in dem einer Salmiak-Fumarole am Vesuv entströmenden Gas, welches Deville gesammelt hatte, 0,2 pC. durch Kali absorbirbares Gas, 20,7 Sauerstoff, 79,1 Stickstoff.

In dem den Borsäure-Fumarolen in Toscana entströmenden Gas fanden Deville und Leblanc, wie sie vorläufig mittheilen (2), aufser Schwefelwasserstoff und Kohlensäure auch Kohlenwasserstoff und etwas Stickstoff; Sauerstoff ist in demselben, wie auch C. Schmidt (3) früher gefunden, nur spurenweise oder gar nicht enthalten.

Meerwasser.

Bezüglich Untersuchungen A. Erman's (4) über den Salzgehalt des Meerwassers und dessen Werthe im mittelländischen und im atlantischen Meere müssen wir, was das hier erörterte Allgemeinere über die Reduction aräometrischer Beobachtungen (5), die Ausdehnung des Meerwassers und die Beziehungen zwischen spec. Gew. und Salzgehalt bei demselben betrifft, auf die Abhandlung verweisen. Wir geben hier nur die für Meerwasser verschiedener Localitäten gefundenen spec. Gewichte, reducirt auf $17^{0},5$ und gegen Wasser von derselben Temperatur als Einheit :

(1) Ann. ch. phys. [3] LII, 30. — (2) Compt. rend. XLV, 750. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVIII, 277. — (4) Pogg. Ann. CI, 577. — (5) Vgl. auch die S. 10 angef. Abhandl. von Lenz.

1858:			
Juli	27:	Marseille im inneren Hafen	1,02299
„	29:	„ vor dem Hafen	1,02841
„	29:	„ an derselben Stelle	1,02828
„	31:	Mittelmeer, zwischen Port Vendre u. Barcelona .	1,02898
August	2:	„ zwischen Barcelona u. Valencia . .	1,02911
„	6:	„ bei Carthagena	1,02924
„	24:	„ Malaga an der Küste	1,02881
„	28:	Atl. Meer, zwischen Gibraltar u. Cadix . . .	1,02769
Sept.	14:	„ „ bei Caril	1,02679
„	21:	„ „ Bucht v. Santander, Hochwasser . .	1,02540

und das von Erman abgeleitete Resultat, der dem Meerwasser vom spec. Gew. s (bei 17°,5 und gegen Wasser von derselben Temperatur als Einheit) entsprechende Salzgehalt ε (in 1 Th. Meerwasser) sei gegeben durch den Ausdruck

$$\varepsilon = 0{,}036019 + 1{,}29367\,(s - 1{,}0275);$$

Erman hebt, aus den vorstehenden Bestimmungen des spec. Gew. den zugehörigen Salzgehalt ableitend, hervor, dafs in der Strafse von Gibraltar und deren nächster Umgebung, von Westen gegen Osten, auf einer Meeresstrecke von kaum 60 deutschen Meilen, ein Zuwachs des Salzgehaltes des Meeres um nahe $^1/_{19}$ stattfindet.

P. P. King (1) schliefst aus Bestimmungen des sp. Gew. von Meerwasser aus dem atlantischen und dem stillen Meer, dafs das Wasser des ersteren zwischen 40° nördlich und 40° südlicher Breite, einzelne auf localen Ursachen beruhende Ausnahmen abgerechnet, dasselbe spec. Gew. hat. Als dasselbe ausnahmsweise abändernd betrachtet er namentlich den Einflufs trockener Winde oder starker Regengüsse auf die oberste Wasserschichte; ein merklich geringerer Salzgehalt, als der normale, zeigt sich in der Nähe der Küste, besonders wenn diese seicht ist. Das mittlere spec. Gew. des Wassers des stillen Meeres sei zwischen 10 bis 40° S. B. 1,02648, zwischen 40 und 60° S. B. = 1,02613.

(1) Phil. Mag. [4] XIII, 528.

Ueber den Silbergehalt des Meerwassers vgl. S. 251 f.

Quell-, Flufs-, Seewasser. Deutsche.

F. Carl (1) untersuchte die warme Quelle des Gemeindebades (*A*), G. Kerner (2) die des Badehauses zum Spiegel (*B*; darin auch kleine Spuren von Strontian und unendlich kleine von Kupfer) in *Wiesbaden*. Fresenius (3) untersuchte das Wasser der neugefafsten Mineralquelle zu *Geilnau* in Nassau (*C*; in 1000 Th. Wasser auch 0,000888 kohlens. Ammoniak, sodann Spuren von Borsäure, Salpetersäure, Fluor, Lithion, Thonerde, Strontian, organischer Materie, Schwefelwasserstoff; das mit dem Wasser ausströmende Gas enthält in 100 Vol. 98,53 Kohlensäure- und 1,47 Stickgas). — Fehling (4) untersuchte einige (aus Bohrlöchern kommende) Quellen des neuen Stuttgarter Mineralbades bei *Berg*: die südwestliche Quelle (Haupt-Trinkquelle, *D*) und die westliche Quelle (*E*; in dem Wasser beider Quellen sind auch unwägbare Spuren von Lithion, Ammoniak, Baryt, Manganoxydul, Thonerde, Bleioxyd, Kupferoxyd, arseniger Säure, Borsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Fluor, Brom, Jod und organischen Substanzen enthalten); in 1000 Th. des Wassers einer dritten, der mittleren Quelle fand er 3,305 Th. feste Bestandtheile, worin 0,3726 Kohlensäure, und aufserdem noch 1,1715 s. g. freie Kohlensäure. — Die Bestandtheile sind in dem Folgenden für 1000 Grm. Wasser in Grm. angegeben, die halbfreie (zur Bildung zweifach-kohlens. Salze erforderliche) und freie Kohlensäure auch in Cubikcentimetern für die Quellentemperatur und 760^{mm} Barometerstand.

(1) Aus d. Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogth. Nassau, Hft. XI in J. pr. Chem. LXX, 89; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 148. — (2) Aus d. Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogth. Nassau, Hft. XI in J. pr. Chem. LXX, 100; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 136. — (3) J. pr. Chem. LXXII, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 913. — (4) Württemb. naturwissensch. Jahreshefte, XIII. Jahrgang, 113.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Temperatur	49°,5	66°,2	10°	21°,2	19°,4
Spec. Gew.	1,00496	1,00628	1,002047	1,00438	1,00368
Chlornatrium	5,264141	6,824928	0,036151	1,6451	0,9885
Chlorkalium	0,149698	0,142098	—	0,1258	0,0748
Chlorammonium	0,015429	0,020589	—	—	—
Chlorcalcium	0,437995	0,410079	—	—	—
Chlormagnesium	0,129346	0,176746	—	—	—
Brommagnesium	0,008078	0,002884	—	—	—
Schwefels. Kali	—	—	0,017623	—	—
» Natron	—	—	0,008532	0,1131	0,1358
» Kalk	0,146490	0,082958	—	0,8961	0,6581
» Magnesia	—	—	—	0,5067	0,4350
Phosphors. Natron	—	—	0,000372	—	—
Kohlens. Kalk	0,269662	0,414697	0,340592	1,0354	0,8336
» Magnesia	0,008679	0,011833	0,238255	—	—
» Eisenoxydul	0,002687	0,007329	0,027771	0,0216	0,0028
» Manganoxydul	—	0,000655	0,008347	—	—
» Baryt	—	Spur	0,000158	—	—
» Natron	—	—	0,749201	—	—
Kieselsäure	0,044578	0,060965	0,024741	0,0119	0,0100
Summe dieser Bestandtheile	6,466783	8,155666	1,446748	4,3557	3,1383
Abdampfrückstand, direct bestimmt	6,686880	9,9109	1,4814	4,383	3,192
Halbfreie Kohlensäure	0,121591 (= 78,1^{cc})	0,191655 (=121,1^{cc})	0,597908 (=815,2^{cc})	1,9075 (= 972^{cc})	1,1531 (= 587^{cc})
Freie Kohlensäure	0,255226 (=158,2^{cc})	0,392398 (=247,8^{cc})	2,786551 (=1468,8^{cc})		
Stickgas	— —	— —	0,015525 (= 12,9^{cc})	— —	— —

Quell-, Flufs-, Seewasser. Deutsche.

Harmening (1) untersuchte die Mineralwasser von *Germete* bei Warburg in Westphalen, die Mühlenquelle (*A*) und die Dorfquelle (*B*; im Wasser beider Quellen sind auch Spuren von Kali, Phosphorsäure und organischer Materie enthalten). Flechsig (2) untersuchte (*C*) das Mineralwasser von *Sachsenfeld* bei Schwarzenberg im Erzgebirge, Scherer (3) (*D*) die Soole der Philippsquelle zu *Orb* in Unterfranken (darin sind auch, für 1000 Th. Wasser, 0,0000649 Jodmagnesium und 0,0044070 Brommagnesium enthalten, ferner Spuren von Thonerde, Lithion, Strontian,

(1) Untersuchung der Mineralwasser zu Germete bei Warburg (Dissertation); Göttingen 1857. — (2) Arch. Pharm. [2] XC, 131; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 413. — (3) N. Jahrb. Pharm. VII, 309.

Quell-, Fluss-, Seewasser. Deutsche.

Borsäure, Quellsäure und Ammoniak), Weselsky und A. Bauer (1) das Wasser einer bei *Gumpoldskirchen*, in der Nähe des Wiener-Neustädter Kanals, aufgefundenen Mineralquelle (*E*; darin sind auch Spuren von Eisenoxydul, Phosphorsäure, Jod, organischer Materie). Die folgende Tabelle giebt auch die festen Bestandtheile in Grm., die halbfreie und freie Kohlensäure in *A*, *B* und *D* aufserdem in Cubikcentimetern, für die Quellentemperatur und 760^{mm} Barometerstand, für 1000 Grm. Wasser.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Temperatur	$12^0,5$	$12^0,5$	15^0	$15^0,5$	$11^0,7$
Spec. Gew.	1,00402	1,00518	1,00012	1,0180	1,0017
Chlornatrium	2,7299	2,5280	0,00477	17,788	0,2887
Chlorkalium	—	—	—	—	0,0685
Chlormagnesium	0,3075	0,2157	—	1,127	0,2834
Brommagnesium	—	—	—	0,004	—
Schwefels. Kali	—	—	0,00547	0,448	—
„ Natron	—	—	0,00188	0,228	0,7613
„ Kalk	1,6366	1,0678	—	1,337	0,0818
„ Magnesia	0,3666	0,6755	—	—	—
Kohlens. Natron	—	—	0,00632	—	—
„ Lithion	—	—	0,00035	—	—
„ Kalk	1,0905	1,4241	0,01708	1,641	0,2275
„ Magnesia	—	—	0,00937	0,017	0,0200
„ Eisenoxydul	0,0119	0,0287	0,01624	0,058	—
„ Manganoxydul	—	—	0,00056	—	—
Phosphors. Kalk	—	—	0,00086	—	—
Kieselsäure	0,0084	0,0099	0,01560	0,015	0,0104
Quells. Salze	—	—	0,02871 *)	—	—
Humusextract	—	—	0,00443	—	—
Summe dieser Bestandth.	6,1514	5,9392	0,11164	22,658	1,7866
Abdampfrückstand, direct bestimmt	6,140	6,455	0,10829	?	1,8803
Halbfreie Kohlensäure	0,4843 (=203,1^{cc})	0,6356 (= 335,6)	0,12491 (halbfreie und freie zusammen)	3,617 (= 1927^{cc}) (halbfreie und freie zusammen)	0,1095
Freie Kohlensäure	1,7906 (=945,5^{cc})	0,7961 (=420,4^{cc})			0,1267
Schwefelwasserstoff	—	—	—	—	0,0062

*) 0,01002 quells. Kalk, 0,00819 quells. Magnesia u. 0,01050 quells. Natron.

In 1000 Th. des Mineralwassers von *Kellberg* bei Passau (Temperatur $8^0,75$, sp. G. 1,00157) sind nach Crawfurd (2) enthalten (aufserdem eine Spur Phosphorsäure) :

(1) Wien. Acad. Ber. XXIII, 424; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 503. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VI, 161; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 267.

KO, SO_3	0,001576	$CaO, 2\,CO_2$	0,208257
NaO, SO_3	0,010150	$MgO, 2\,CO_2$	0,028514
CaO, SO_3	0,052637	$FeO, 2\,CO_2$	0,025833
CaCl	0,003799	Org. Subst.	0,023115
Al_2O_3, SiO_3	0,023421	Freie CO_2	0,462627
CaO, SiO_3	0,009070	Summe	0,843996

Quell-, Flufs-, Seewasser. Deutsche.

Nach Stoy (1) enthalten 14 Pfund Civilgewicht des (aus einer Braunkohlengrube ausgepumpten) Mineralwassers von *Meuselwitz* (in Sachsen-Altenburg) :

NaCl	CaO,SO_3	MgO,SO_3	MgO,CO_2	FeO,CO_2	FeO,SO_3	Org. Subst.	X*)	Freie CO_2	Summe
1,82	20,53	17,59	14,55	2,17	3,41	9,00	12,50	5,66	86,78 Gran

*) Gyps u. Kieselsäure.

Die aus 500 bis 600′ Tiefe geförderte, zum Badegebrauch dienende Soole von *Nenndorf* enthält nach Bunsen (2) in 1 Pfund zu 16 Unzen Pr. :

NaCl	KCl	CaCl	MgCl	CaO, SO_3	CaO, CO_2	CaS, HS	Summe
409,221	4,792	5,772	14,296	38,175	0,986	0,091	473,333 Gran

Die aus einem zu 950′ abgeteuften Bohrloch zu Nenndorf kommende Soole (von 22°,5 und 1,16044 sp. G.) enthält nach Avenarius (3) in 100 Theilen :

NaCl	CaCl	MgCl	KCl	CaO, SO_3	Br u. J	Summe
20,0797	0,6168	0,2125	0,0042	0,0778	Spuren	20,9910

Schweizerische.

Th. Simmler (4) untersuchte das Schwefelwasser von *Stachelberg* im Canton Glarus (*A*; darin auch Spuren von Eisen, Kupfer, Fluor, zweifelhafte von Jod), Bolley (5) das Soolwasser der *Schweizerhalle* in der Nähe von Basel

(1) Arch. Pharm. [2] XC, 148; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 412. — (2) Aus d. Balneolog. Zeit. IV, Nr. 16 in Arch. Pharm. [2] XCIII, 43 (über das in den Wassern der Nenndorfer Quellen enthaltene Gas vgl. die Tabelle zu S. 849 des Jahresber. f. 1851). — (3) Daselbst; Avenarius hat auch die Mutterlauge von dieser Soole analysirt. — (4) J. pr. Chem. LXXI, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1857, 498; am ersteren Orte werden auch die geologischen Verhältnisse erörtert. Später (J. pr. Chem. LXXII, 441) gab Simmler noch eine ausführliche Vergleichung des Stachelberger Mineralwassers mit anderen Schwefelwassern, besprach hier auch Beziehungen zwischen dem spec. Gew. von Mineralwassern und ihrem Gehalt an festen Bestandtheilen. — (5) Separatabdruck aus dem Echo médical.

Quell-, Fluss-, Seewasser. Schweizerische.

(*B*; darin auch Spuren von Eisen und Thonerde), F. Moldenhauer (1) das Wasser des *Zürchersee's* (*C*; geschöpft im Januar 1857 bei sehr niedrigem Wasserstande; es wurden darin auch Spuren von Eisen, Jod, Salpetersäure und Phosphorsäure gefunden). In 1000 Grm. Wasser sind enthalten (bei *A* sind die Gase auch in Cubikcentimetern für 1 Liter Wasser, 681,2mm Luftdruck und 9°,5 angegeben):

	A	B	C
Temperatur	6°,2-9°,5	?	3,5
Spec. Gew.	1,00093	1,19216	1,000154
Schwefelnatrium	0,0478	—	—
Schwefelcalcium-Schwefelwasserstoff	0,0629	—	—
Schwefels. Kali	0,0042	0,1319	0,0063
„ Natron	0,1438	0,0481	0,0069
„ Kalk	—	4,3575	0,0042
„ Magnesia	—	0,2953	—
Unterschwefligs. Natron	0,0169	—	—
Chlornatrium	0,0056	239,1694	—
Chlorcalcium	—	—	0,0013
Kohlens. Lithion	0,0032	—	—
„ Kalk	0,0418	0,1090	0,0980
„ Magnesia	0,1525	0,0350	0,0210
Thonerde mit Phosphorsäure	0,0046	—	—
Kieselsäure	0,0123	0,0168	0,0029
Organische Substanz	0,0838	—	—
Summe dieser Bestandtheile	0,5794	244,1630	0,1406
Abdampfrückstand, direct bestimmt	0,5249	244,4886	0,1395
Halbfreie Kohlensäure	0,1002 (= 58,9cc)	80,5cc	—
Freie Kohlensäure	0,1139 (= 66,4cc)		
Stickstoff	(18,5cc)	—	—
Freier Schwefelwasserstoff*)	0,0022 (= 1,7cc)	—	—

*) ist veränderlich.

Italiänische.

Bornemann (2) hat über einige Mineralwasser Sardiniens, namentlich die Gase derselben, vorläufige Mittheilungen gemacht.

Französische.

Peligot (3) erhielt aus 1 Liter des Wassers des

(1) Schweiz. polytechn. Zeitschr. 1857, II, 52. — (2) Compt. rend. XLIV, 831; Bull. géol. [2] XIV, 635; ferner Compt. rend. XLV, 180. — (3) Ann. ch. phys. [3] LI, 367; Compt. rend. XLIV, 193; Instit. 1857, 41; J. pharm. [3] XXXIII, 274; J. pr. Chem. LXXI, 393; Jahrb.

548^m tiefen Bohrbrunnens zu Grenelle bei *Paris* 0,142 Grm. Abdampfrückstand (1), in 100 Th. bestehend aus :

Quell-, Flufs-, Seewasser. Französische.

CaO,CO_2	MgO,CO_2	KO,CO_2	FeO,CO_2	NaO,SO_3	NaO,S_2O_2	$NaCl$	SiO_3
40,8	11,5	14,4	2,2	11,3	6,4	6,4	7,0.

Das in dem aufsteigenden Wasser enthaltene Gas enthält 22 Volumprocente Kohlensäure und aufserdem nur Stickgas (14^{cc} auf 1 Liter Wasser betragend).

J. Lefort (2) untersuchte die Mineralwasser von *Royat* und *Chamalières* (Dép. d. Puy-de-Dôme), *A* die Quelle von Royat, *B* die des Cäsarbades, *C* die von Saint-Mart, *D* die des Roches (Beaurepaire-Quelle). In 1 Liter Wasser sind (aufser Spuren von Mangan, Arsen, Jod, Brom, Thonerde und organischer Substanz) an Bestandtheilen, diese in Grm. ausgedrückt, enthalten :

	A	*B*	*C*	*D*
Temperatur	35°,5	29°	31°	19°,5
Spec. Gew.	1,0025	1,0016	1,0020	1,0022
Freie Kohlensäure. . . .	0,748 (= 377$_{cc}$)	1,229 (= 620^{cc})	1,050 (= 532^{cc})	1,646 (= 831^{cc})
2 f.-kohlens. Natron . . .	1,349	0,392	0,421	0,428
" Kali	0,435	0,286	0,365	0,312
" Kalk	1,000	0,686	0,953	0,822
" Magnesia . .	0,677	0,397	0,611	0,514
" Eisenoxydul .	0,040	0,025	0,042	0,042
Schwefels. Natron	0,185	0,115	0,163	0,123
Phosphors. Natron . . .	0,018	0,014	0,007	0,005
Chlornatrium	1,728	0,766	1,682	1,165
Kieselsäure	0,156	0,167	0,102	0,089
Summe dieser Bestandth. .	5,986	4,067	5,396	5,146
Abdampfrückstand, direct bestimmt	4,152	2,344	3,952	2,760

Min. 1857, 338. Bezüglich der allgemeineren Betrachtungen Peligot's über die Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Wasser müssen wir auf die Abhandlung verweisen und erwähnen nur noch, dafs er in der in Regenwasser absorbirt gewesenen Luft 2,4 Volumprocente Kohlensäure fand, in dem nach Absorption derselben bleibenden Rückstand 32 pC. Sauerstoff und 68 Stickstoff. — (1) Payen hatte 1841 0,1359, Boutron u. Henry 1848 0,1347 Grm. erhalten. — (2) J. pharm. [3] XXXI, 84.

Quell-, Fluſs-, Seewasser. Französische.

In dem Mineralwasser von *Neyrac* (1) (Dép. d. Ardèche) hatte Mazade (2) Nickel, Kobalt, Titan und Zirconium, aufserdem auch Tantal, Molybdän, Zinn, Wolfram, Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Beryllium und Mellithsäure zu finden geglaubt. J. Lefort (3) hat, im Namen einer Commission der Pariser *Société d'hydrologie médicale*, einen Bericht darüber erstattet, dafs sich jene Angaben bei genauerer Prüfung nicht bestätigt fanden. O. Henry d. ä., welcher früher (4) einige der Angaben Mazade's bestätigt hatte, glaubt jetzt noch (5), bald im Stande zu sein, die Anwesenheit einiger der von Mazade genannten Substanzen in dem Mineralwasser von Neyrac beweisen zu können. Eine Analyse dieses Wassers gab Lefort (6) (*A*; in demselben sind auch Spuren von Mangan, Arsen, Thonerde und organischer Substanz enthalten). E. Soubeiran (7) untersuchte das Mineralwasser von *Vic-sur-Cère* (Cantal) (*B*, worin auch Spuren von Arsen, Jod und Brom), O. Henry d. ä. (8) das Mineralwasser von *Gazost* im Dép. d. Hautes-Pyrénées (*C*; die Temperatur ist 12,5 bis 13°). Für *A* und *B* ist der Gehalt an Bestandtheilen in 1 Liter, für *C* in 1000 Grm. des Wassers in Grm. angegeben.

	A	*B*
Temperatur	27°	12°,2
Spec. Gew.	1,0010	?
Freie Kohlensäure	1,813	766cc
2 f.-kohlens. Natron	0,648	1,860
„ Kali	0,129	0,004
„ Kalk	0,781	0,668
„ Magnesia	0,378	0,601
„ Eisenoxydul	0,080	0,050
Schwefels. Natron	0,025	0,865
Chlornatrium	0,012	1,237
Kiesels. Natron	—	0,160
Phosphors. Natron	0,007	0,060
Kieselsäure	0,182	0,054 (Kieselsäure und Thonerde)
Thonerde	Spur	
Summe dieser Bestandth.	4,000	5,559
Abdampfrückstand, direct bestimmt	1,707	?

C	
Schwefelnatrium	0,0320
Schwefelcalcium	0,0036
Schwefelmagnesium	Spur
Chlornatrium	0,4000
Jod- u. Bromsalze	0,0101
Kohlens. u. kiesels. Salze von KO u. NaO	0,0180
„ „ CaO u. MgO	0,0480
Schwefels. Natron	0,0100
Thonerde, Kieselsäure, phosphors. Erdsalz, Chlorammonium, Eisenoxyd, stickstoff- u. schwefelh. organ. Subst.	0,0540
Summe	0,5757

(1) Ueber den Ursprung der Wärme und der festen Bestandtheile dieses Wassers, in geologischer Beziehung, hat Dalmas (Bull. géol. [2]

Quell-, Fluſs-, Seewasser.

Ueber den Fluorgehalt mehrerer französischer Mineralwasser vgl. S. 127 f.

Englische.

A. B. Northcote (9) untersuchte das Wasser verschiedener Soolquellen von Cheshire, *A* von *Anderton*, *B* von *Marston*, *C* von *Winsford*, *D* von *Wheelock*; in allen sind auch Spuren von Jod, Kali, Mangan, Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde enthalten. Wir geben unten, für 100 Th. Soole, die Resultate, wie sie Northcote bei der Untersuchung des im August 1856 geschöpften Wassers fand (die für Wasser vom Januar 1856 erhaltenen Resultate weichen davon nur unerheblich ab). — J. Thomson (10) untersuchte das Mineralwasser von *Tunbridge* (*E*; darin auch Spuren von Mangan und organischer Substanz); für dieses sind die festen Bestandtheile nach Grm. für 1000 Grm., die freie Kohlensäure nach Cubikcentimetern für mittlere Temperatur und mittleren Luftdruck für 1 Liter Wasser angegeben.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Temperatur	?	12°	13°	12°,2	10°
Spec. Gew.	1,2048	1,2001	1,2049	1,2013	1,00037
Chlorkalium	—	—	—	—	0,00335
Chlornatrium	25,736	25,222	25,525	25,333	0,04540
Bromnatrium	0,010	0,011	0,016	0,020	—
Chlormagnesium	—	—	—	0,171	—
Schwefels. Natron	—	0,146	—	—	—
„ Kalk	0,454	0,391	0,450	0,418	0,03000
Kohlens. Kali	—	—	—	—	0,00854
„ Natron	0,023	0,036	0,032	0,052	—
„ Kalk	0,002	—	0,006	—	0,00642
„ Magnesia	0,075	0,107	0,184	0,107	0,01596
„ Eisenoxydul	—	—	—	—	0,05589
Kieselsäure	—	—	—	—	0,00750
Summe dieser Bestandth.	26,300	25,913	26,213	26,101	0,17306
Abdampfrückstand, direct bestimmt	26,274	25,870	26,052	26,071	0,17164
Freie Kohlensäure	—	—	—	—	69,4cc

XIV, 355) Mittheilungen gemacht. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 401, 757. — (3) J. pharm. [3] XXXII, 25. — (4) Jahresber. f. 1853, 717. — (5) J. pharm. [3] XXXIII, 359. — (6) J. pharm. [3] XXXII, 264. — (7) J. pharm. [3] XXXII, 19. — (8) J. pharm. [3] XXXII, 173. — (9) Phil. Mag. [4] XIV, 457. — (10) Chem. Soc. Qu. J. X, 223; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 375.

Quell-, Fluſs-, Seewasser. Russische.

R. Hermann (1) untersuchte das Wasser der *Narsan*-Quelle (in der Nähe von Moskau?), geschöpft im Juli 1856 (*A*), und verglich damit, zur Entscheidung ob eine mit Erhöhung des Niveau's verbundene Erneuerung des Bassins Einfluſs auf die Zusammensetzung ausgeübt, die von ihm 1830 gefundenen Resultate (*B*). Für 16 Unzen Wasser sind die Bestandtheile, in Gran angegeben :

	KO, SO_3	NaO, SO_3	MgO, SO_3	CaO, SO_3	MgCl	SiO_3	FeO, CO_2	MnO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Summe
A	0,2089	0,6870	0,5875	0,1482	2,1596	0,0921	0,0378	—	8,6284	0,1252	17,6747
B	0,0921	4,4144	0,7126	—	1,9812	0,1167	0,0268	0,0491	8,4172	0,3110	16,1211

Asiatische.

Landerer (2) erhielt aus 16 Unzen filtrirten Wassers des *Jordans* 3 Gran Rückstand, enthaltend Chlornatrium nebst Spuren von schwefels. und kohlens. Kalk.

Afrikanische.

Verschiedene Mineralwasser, Soolquellen und Fluſswasser Algeriens wurden von Marigny (3) und Ville (4) analysirt.

Amerikanische.

T. S. Hunt (5) fand in 10000 Th. *A* des Wassers des *Ottawa-Flusses* (geschöpft am 9. März 1854 bei St. Anne, bei der Insel von Montreal), *B* des Wassers des *St. Lorenz-Stromes* (geschöpft am 30. März 1854 an der Südseite der Pointe-des-Cascades bei Vandreuil; beide Wasser enthalten auch Spuren von Mangan, Eisen, Thonerde und Phosphorsäure) :

	CaO,CO_2	MgO,CO_2	SiO_3	KCl	NaCl	KO,SO_3	NaO,SO_3	NaO,CO_2	Summe	X*)	Y†)
A	0,2480	0,0696	0,2060	0,0160	—	0,0122	0,0188	0,0410	0,6116	0,6975	0,5340
B	0,8083	0,2537	0,3700	0,0220	0,0225	—	0,1229	0,0061	1,6055	1,6780	1,5380

*) Bei 150° getrockneter Rückstand, organische Substanz enthaltend. — †) Geglühter Rückstand.

(1) Aus d. Bull. Soc. Natural. de Moscou 1856, Nr. 4, 307 in Jahrb. Min. 1858, 311. Das Wasser setzt einen schlammigen Niederschlag ab, in welchem gefunden wurden : 9,05 pC. Sand, 6,75 Kieselsäure, 58,95 Eisenoxyd, 0,25 phosphors. Thonerde, 0,50 phosphors. Kalk, 5,35 kohlens. Kalk, 1,90 kohlens. Magnesia, 17,25 Wasser, Spuren von Arsen und Kupfer. — (2) Arch. Pharm. [2] XC, 154. Eine vollständigere Analyse dieses Wassers vgl. im Jahresber. f. 1852, 758. — (3) Ann. min. [5] XI, 667; XII, 653, 657. — (4) Ann. min. [5] XII, 657 ff.; ferner Bull. géol. [2] XIV, 350. — (5) Phil. Mag. [4] XIII, 289; Chem. Centr. 1857, 688.

Quell-, Flufs-, Seewasser. Amerikanische.

H. Wurtz (1) fand in 58372 Grains = 1 Gallone des Wassers des *Delaware*, geschöpft bei Trenton in New-Jersey im September 1855, die unter *A*, Avequin (2) in 1 Gallone des Wassers des *Mississippi*, geschöpft bei Carrollton (einige engl. Meilen oberhalb New-Orleans) im August 1856, die unter *B* angegebenen Bestandtheile, in Grains ausgedrückt :

A		*B*	
Gesammtgeh. an fester Subst.	3,584581	Gesammtgehalt an fester Subst.	15,487
Kohlens. Kalk	1,300000	Schwefels. Kali, Chlorkalium, Chlorcalcium	3,154
» Magnesia	0,889972	Kieselsäure	2,455
» Kali	0,172471	Thonerde	1,753
Chlornatrium	0,106834	Kohlens. Kalk, » Magnesia	7,307
Chlorkalium	0,012190	Organ. Substanz	0,818
Schwefels. Kalk	0,185847		
Phosphors. Kalk	0,142338		
Kieselsäure	0,497587		
Eisenoxyd, mit Spur v. Thonerde	0,027453		
Organische Substanz	0,634852		

Meteoriten.

Bergemann (3) hat bei der Analyse mehrerer Meteoreisen, welche im Folgenden besprochen werden, namentlich das als Schreibersit (4) bezeichnete Phosphornickeleisen untersucht, welches bei Behandlung des Meteoreisens mit verdünnter Salzsäure in dem Rückstand bleibt. J. L. Smith (5) hatte dafür die Formel PNi_2Fe_4 angenommen. Bergemann macht darauf aufmerksam, dafs dieses Phosphornickeleisen nicht constante Eigenschaften hat. Es bildet manchmal krystallinische Blättchen oder Schuppen, manchmal ein Pulver, welches krystallinische Structur nur schwierig erkennen läfst. Das sp. G. scheint immer gegen 7 zu

(1) Sill. Am. J. [2] XXII, 124, 301. — (2) J. pharm. [3] XXXII, 288. — (3) Pogg. Ann. C, 245; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 56; Chem. Centr. 1857, 745. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1307, 1315. — (5) Jahresber. f. 1855, 1026.

Meteoriten.

sein. Die Farbe ist meistens gelblich, manchmal aber auch grün, grau oder braun. Das Verhalten vor dem Löthrohr ist stets dasselbe (Reactionen von Phosphor, Nickel und Eisen; Schmelzen zu einer magnetischen Kugel). In verdünnter Salz- oder Salpetersäure ist das Phosphornickeleisen nur sehr wenig löslich, von concentrirten Säuren wird es stärker angegriffen, von Königswasser ziemlich rasch gelöst. Bergemann glaubt, die bei Behandlung von Meteoreisen mit Salzsäure in die Lösung gehende Phosphorsäure rühre nur von einer partiellen Zersetzung des Phosphornickeleisens her. Die Zusammensetzung des Phosphornickeleisens, wie er dasselbe bei seinen Analysen von Meteoreisen verschiedener Localitäten im unlöslichen Rückstand erhielt, fand er wechselnd und von der von Smith gefundenen verschieden. Es ergab solches Phosphornickeleisen, auf 100 Th. berechnet:

	P	Ni	Fe		
A:	3,33 P;	8,88 Ni;	87,77 Fe,	entsprechend	PNi_3Fe_{30}
B:	11,61 „	29,95 „	58,36 „	„	PNi_3Fe_6
C:	3,54 „	10,14 „	86,32 „	„	PNi_3Fe_{30}
D:	6,14 „	15,47 „	78,36 „	„	PNi_3Fe_{15}

A von Cosby's Creek (vgl. S. 732), B aus der Misteca (vgl. S. 733), C von Ocatitlan (vgl. S. 733), D von Arva (vgl. S. 731).

In Europa gefallene Meteoriten.

Wöhler (1) machte Mittheilungen über eine von Mühlenpfordt bei Hainholz im Paderborn'schen gefundene und als meteoritisch erkannte, ursprünglich 33 Pfund wiegende Masse. Diese war wie Brauneisenstein aussehend; beim Zerschlagen zersprang sie in mehrere schalig abgesonderte Stücke. An mehreren Stellen der oxydirten Rinde zeigen sich Tröpfchen von Chloreisenlösung. Auf frischem Bruch ist die Masse dunkel-grauschwarz, feinkörnig, stellenweise grüne Olivinkörner und gelbliches Schwefeleisen zeigend. Bei dem Anschleifen und Anfeilen kommt überall metallisches, an Nickel reiches Eisen in kleineren Partieen zum Vorschein. An vielen Stellen findet sich Olivin in einzelnen Körnern und in grofsen Partieen. Das sp. Gew.

(1) Pogg. Ann. C, 342.

In Europa gefallene Meteoriten.

dieses Meteorits ist = 4,61. Eine genauere Analyse liegt noch nicht vor. — C. v. Reichenbach (1) fand diesen Meteoriten sehr fest, im Innern dunkelgrün bis schwarzgrün; er hebt die in ihm sich findenden kugelförmigen Einschlüsse, dann den reichen Eisengehalt, ferner die Gröfse der in der Masse ausgeschiedenen Krystalle hervor. In einer weiteren Mittheilung (2) macht er namentlich darauf aufmerksam, dafs das Eisen in diesem Meteoriten sich in einzelnen zerstreuten Kugeln zeigt, nicht die übrigen (steinigen) Bestandtheile umschliefsend, sondern als selbstständiger Einschlufs von ihnen umschlossen; er spricht die Ansicht aus, dafs die Eisenmassen als ältere meteorische Bildungen in die Gesammtmasse eingeknetet wurden und die Bildung des ganzen Meteorsteines mithin successive vor sich ging.

Ueber vielleicht meteorisches Eisen von Chotzen in Böhmen vgl. S. 654.

In dem Meteoreisen von Arva (3) fand Bergemann (4) *A* im Ganzen, *B* nach Abrechnung des Schwefels mit der zur Bildung von Einfach-Schwefeleisen nöthigen Menge Eisen :

	Fe	Ni	Co	S	P	*) Fe	Ni	P	C†)	C††)	Summe
A	74,176	4,145	0,218	15,359	0,198	8,006	0,594	0,286	0,900	1,170	99,997
B	82,112	7,106	0,364	—	0,838	5,138	1,015	0,403	1,587	2,000	100,014

*) Phosphornickeleisen, nebst Kohle und Graphit den in verdünnter Salzsäure unlöslichen Rückstand bildend. — †) Kohle. — ††) Graphit. — In diesem Meteoreisen ist auch eine Spur Chrom enthalten.

Séguier (5) hat Mittheilungen gemacht über die Umstände, welche den Fall eines Meteorsteines am 1. October 1857 in der Gemeinde des Ormes (Arrondissement von Joigny, Canton Aillant-sur-Tholon im Dép. der Yonne) begleiteten.

In Asien gefallene Meteoriten.

Ueber eine Abhandlung von Partsch, welche beweist, dafs der schwarze Stein in der Kaaba zu Mekka ein

(1) Pogg. Ann. CI, 311. — (2) Pogg. Ann. CII, 618. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1307. — (4) In der S. 729 angef. Abhandl. — (5) Instit. 1857, 363.

Meteorit ist, liegt uns nur eine kurze Anzeige des Inhalts (1) vor.

In Amerika gefallene Meteoriten.

In dem Meteoreisen von Cosby's Creek, Coke County, Tennessee (2) (sp. G. 7,257) fand Bergemann (3) :

90,096 Fe; 6,521 Ni; 0,332 Co; 0,021 P; 2,228 X*) (Summe 99,198).

*) In Salzsäure unlöslicher Rückstand, enthaltend 0,175 Kohle, 1,802 Fe, 0,183 Ni, 0,068 P.

C. U. Shepard (4) beschrieb einen bei Petersburg, Lincoln County, Tennessee, am 5. August 1855 gefallenen Meteorstein. Der Stein fiel (sein Fall wurde direct beobachtet) nach einem kanonenschufsähnlichen Knall, dem einige schwächere Detonationen folgten. Der Stein hatte etwa die Form eines schiefen rhombischen Prisma's, das sp. G. 3,20, wog etwa 3 Pfund. Er zeigt eine dünne glänzende schwarze Rinde; die innere Masse ist auf frischen Bruchflächen aschgrau in's Perlgraue. J. L. Smith unterschied in der Masse Augit als vorherrschenden Bestandtheil, Olivin, Orthoklas, nickelhaltiges Eisen, ein noch nicht untersuchtes schwarzes glänzendes Mineral; die Zusammensetzung der ganzen Masse fand er :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Fe	Ni	P	S	NaO	Summe
49,21	11,05	20,41	9,01	8,13	0,04	0,50	Spur	Spur	0,06	0,83	99,23.

Shepard schliefst aus seinen Untersuchungen, man könne in diesem Meteorstein 82 pC. Anorthit, 9 Chladnit, 5 Olivin, 1 Augit, 2,5 nickelhaltiges Eisen, 0,5 Chromeisenstein und Schwefelkies annehmen, — den von ihm mitgetheilten Resultaten Smith's ohne genügende Erörterung sehr widersprechend.

W. J. Taylor (5) machte Mittheilungen über einen Meteoriten, welcher bei Nachgrabungen in einer Indianer-Verschanzung in Oktibbeha County, Mississippi, gefunden

(1) Wien. Acad. Ber. XXII, 393. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1311; f. 1853, 935. — (3) In der S. 729 angef. Abhandl. — (4) Sill. Am. J. [2] XXIV, 134; Instit. 1858, 98; im Ausz. Pogg. Ann. CIII, 434. — (5) Aus Proc. Acad. Nat. Sc. Philad., April 1857 in Sill. Am. J. [2] XXIV, 293; Chem. Gaz. 1857, 229.

worden war. Derselbe wog ursprünglich 5 1/4 Unzen. Die sehr zähe und harte Metallmasse zeigte silbergraue, in's Röthliche spielende Farbe, 6,854 sp. Gew. (an einem mit zahlreichen Sprüngen durchzogenen Stück), beim Anätzen polirter Flächen keine Widmannstätten'schen Figuren, war in einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd passiv, wurde durch starke Salpetersäure und mäfsig verdünnte Schwefelsäure nicht, durch siedende concentrirte Salzsäure langsam angegriffen. Es wurden darin gefunden :

Ni	Fe	Cu	Al	Co	Si	P	Ca	Summe
59,69	37,69	0,90	0,20	0,40	0,12	0,10	0,09	99,19.

Bergemann (1) untersuchte *A* Meteoreisen aus der Misteca im Staate von Oojaca (Mexico) (2), *B* Meteoreisen von Ocatitlan (3) (für letzteres sind die Resultate nach Abzug des beigemengten Schwefeleisens angegeben) :

	Fe	Ni	Co	Cu u. Mg	P	S	X†)	Summe
A	86,857	9,917	0,745	—	0,070	0,553 *)	0,975	99,117
B	85,49	8,17	0,56	Spur	Spur	—	5,00	99,12

*) Entsprechend 1,494 FeS. — †) In verdünnter Salzsäure unlöslicher Rückstand, bestehend in A aus 0,524 Kohle u. Eisen und 0,451 Phosphornickeleisen (enthaltend 0,053 P, 0,132 Ni u. 0,265 Fe), in B aus 0,07 eisenhaltiger Kohle und 4,93 Phosphornickeleisen (enthaltend 0,17 P, 0,46 Ni, 4,22 Fe).

Gegen die Ansicht (4), die Meteoreisenmassen von Ocatitlan, Xiquipilco und Istlahuacan könnten wohl von demselben Fall herrühren, erhebt Bergemann Bedenken, gestützt auf die verschiedene Zusammensetzung der von jenen Localitäten gekommenen Massen.

G. Jordan (5) hat ein 5 1/2 Pfund schweres Meteoreisen von Xiquipilco beschrieben, welches von einer verschieden dicken oxydirten, dichtem Brauneisenstein und theilweise Brauneisenocker ähnlichen, stellenweise Tröpf-

(1) In der S. 729 angef. Abhandl. — (2) Beschrieben in Burkart's im Jahresber. f. 1856, 915 angef. Abhandl. Burkart fand das sp. Gew. 7,2 bis 7,62, Bergemann 7,58. — (3) Beschrieben von Krantz in der im Jahresber. f. 1855, 1027 angef. Abhandl. — (4) Jahresber. f. 1856, 915 f. — (5) Ann. Ch. Pharm. CI, 356; im Ausz. J. pr. Chem. LXXI, 122; Chem. Centr. 1857, 399.

In Amerika gefallene Meteoriten.

chen von Chloreisen zeigenden Rinde umgeben ist, auf den angeschliffenen Flächen schon bei dem Poliren derselben und sehr schön nach dem Aetzen Widmannstätten'sche Figuren zeigte (in den Linien derselben tritt Schreibersit leistenförmig auf). Das, nicht passive, Eisen dieser Meteormasse ergab bei einer von Nason ausgeführten Analyse :

90,183 Fe; 7,241 Ni*); 0,376 P; 0,216 unlösl. Rückst. (Summe 97,966)

*) Mit etwas Co. — Die Masse enthielt auch eine Spur Schwefeleisen.

Krantz (1) hat mitgetheilt, dafs bei einer von ihm veranlafsten Durchsuchung des Tolucathales noch 69 ganze Steine von Meteoreisen, zusammen 49 1/4 Kilogrm. wiegend, aufgefunden worden sind; an mehreren Stücken zeigte sich Magneteisen theils derb, theils in kleinen scharfen glänzenden Octaëdern und Rhombendodekaëdern in drusenartigen Vertiefungen auf der Oberfläche krystallisirt; ferner Graphit, in derben Partieen (stets zusammen mit Schwefeleisen) tief in das Innere der Masse eindringend. — C. v. Reichenbach (2) hat hervorgehoben, dafs mehrere von ihm untersuchte Meteoriten aus dem Toluca-Thale steinige Einschlüsse im metallischen Eisen enthalten (dafs es, wie er sich ausdrückt, Meteor*eisen*massen giebt, in welchen selbstständige zusammengesetzte *Stein*knollen eingelagert als Meteoriten in Meteoriten auftreten); er betrachtet dies als für die Toluca-Eisenmassen characteristisch.

Bei einer Wiederholung seiner Analyse (3) des Meteoreisens von Zacatecas fand Bergemann (4) darin, in Uebereinstimmung mit den früher gefundenen Resultaten :

85,42 Fe; 9,78 Ni; 0,44 Co; 1,05 Phosphornickeleisen.

Die von Burkart geäufserte Vermuthung, das von Manrofs (5) untersuchte Meteoreisen von unbekanntem Fundort möge von Zacatecas sein, hält Bergemann nach der Verschiedenheit der Zusammensetzung für nicht begründet.

(1) Pogg. Ann. CI, 152; Jahrb. Min. 1857, 830; Chem. Centr. 1857, 597. — (2) Pogg. Ann. CII, 621. — (3) Jahresber. f. 1849, 827. — (4) In der S. 729 angef. Abhandl. — (5) Jahresber. f. 1852, 991.

In Amerika gefallene Meteoriten.

Das Meteoreisen aus der Wüste Atacama (1) wurde, wie Bunsen (2) mittheilt, von Frapolli analysirt, welcher in homogen aussehenden kleinen Stückchen fand :

Fe	Ni	Co	Mg	Ca	Na	K	P	Summe
88,01	10,25	0,70	0,22	0,18	0,21	0,15	0,33	100,00.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 993; f. 1854, 914; f. 1856, 918. Eine vollständige Uebersicht des über dieses Meteoreisen bekannt Gewordenen gab Bronn (Jahrb. Min. 1857, 257). — (2) Jahrb. Min. 1857, 264.

Berichtigung und Zusatz.

Seite 355, Zeile 1 von unten lies LXXII *statt* CXXII.

Seite 417 : die ausführliche Abhandlung von Williams findet sich auch Chem. Gaz. 1858, 183, 207.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Ausd.	„	Ausdehnung durch die Wärme.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Best.	„	Bestimmung.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Bild.	„	Bildung.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Const.	„	Constitution.	Unters.	„	Untersuchung.
Darst.	„	Darstellung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Einw.	„	Einwirkung.	Verb.	„	Verbindung.
Erk.	„	Erkennung.	Verh.	„	Verhalten.
Krystallf.	„	Krystallform.	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zus.	„	Zusammensetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgezählten Salze stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.